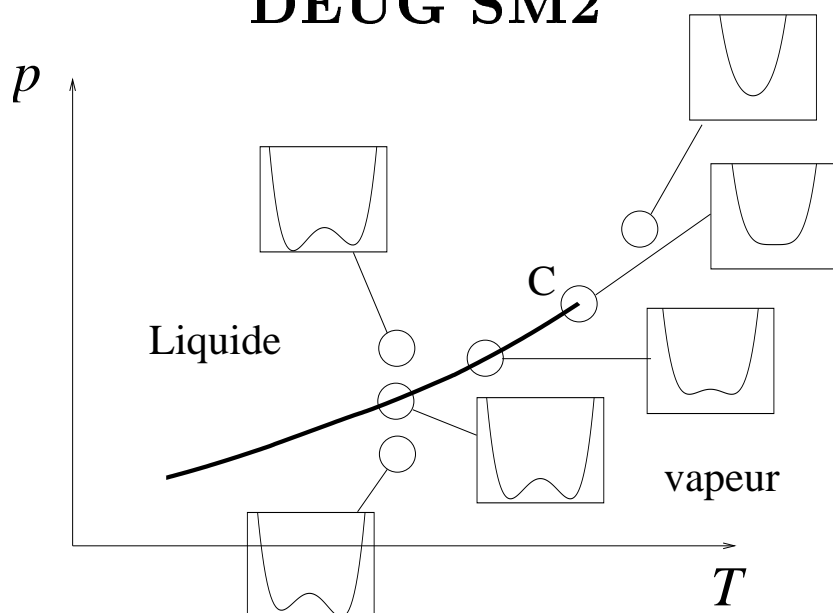


DEUG SM2



Thermodynamique

Bertrand Berche
Laboratoire de Physique des Matériaux,
Université Henri Poincaré, Nancy 1

Thermodynamique

Sommaire

Chapitre 1 : Equilibre thermodynamique	1
1. Introduction	1
1.1. Objet de la thermodynamique et limite thermodynamique	1
1.2. Système thermodynamique et parois	2
1.3. Variables thermodynamiques, microétats et macroétats	2
2. Hasard, théorème central et fluctuations	3
2.1. Loi binômiale et sa limite gaussienne	3
2.2. L'approche de l'équilibre	5
3. Equilibre thermodynamique	6
3.1. Pression, température, potentiel chimique	6
3.2. Grandeurs intensives et extensives	7
3.3. Energie interne	7
4. Température et pression cinétique, gaz parfait	7
4.1. Définition de la température cinétique	8
4.2. Equation d'état	8
5. Exercices	10
 Chapitre 2 : Energie interne et premier principe	 13
1. Travail et chaleur	13
1.1. Différentes expressions du travail	13
1.1.1. Travail mécanique	13
1.1.2. Travail magnétique	14
1.1.3. Travail de polarisation	15
1.1.4. Travail électrique	15
1.1.5. Travail chimique	15
1.1.6. Récapitulatif	15
1.2. Différentielle exacte et intégration des fonctions d'état	16
1.2.1. Fonctions d'état et de transformation	16
1.2.2. Coefficients thermoélastiques	17
1.3. Echanges de chaleur et définition des chaleurs spécifiques	19

2. Le premier principe de la thermodynamique	20
2.1. Enoncé	20
2.1.1. Coefficients calorimétriques	20
3. Quelques propriétés du gaz parfait	23
3.1. Energie interne et chaleurs spécifiques	24
3.2. Détentes de Joule et de Joule-Kelvin	26
3.3. Enthalpie	26
3.4. Transformation adiabatique	27
4. Gaz réels	28
5. Exercices	29

Chapitre 3 : Entropie et deuxième principe 33

1. Interprétation microscopique, réversibilité, irréversibilité	33
1.1. Energie interne, travail et chaleur	33
1.2. Populations des niveaux à l'équilibre	34
1.3. Fonction entropie	35
1.4. Réversibilité et irréversibilité, première approche	36
2. Le second principe	37
3. Applications du second principe	38
3.1. Retour sur les coefficients calorimétriques	38
3.2. Gaz parfait	39
3.2.1. A partir de la fonction de partition	39
3.2.2. Approche macroscopique	40
3.3. Cycles	40
3.4. Entropie d'Univers et réversibilité	41
3.5. Introduction de l'enthalpie libre	44
4. Exercices	44

Chapitre 4 : Fonctions thermodynamiques 53

1. Définitions et relations de Maxwell	53
1.1. Energie interne, U	53
1.2. Enthalpie, H	53
1.3. Energie libre de Helmholtz, F	54
1.4. Enthalpie libre de Gibbs, G	54
1.5. Résumé	55
2. Utilisation des relations de Maxwell	55
2.1. Expressions des coefficients calorimétriques	55
2.2. Exemple du gaz de photons	56
3. Généralisation à d'autres systèmes	58
3.1. Généralisation des relations de Maxwell	58
3.2. Système paramagnétique obéissant à la loi de Curie	59
3.3. Fonctions d'état d'une couche capillaire	60
3.4. Systèmes thermodynamiques plus complexes	61
4. Systèmes ouverts et fonctions normalisées	61
4.1. Nécessité du potentiel chimique	61
4.2. Fonctions d'état extensives et leurs densités	62

5. Exercices	64
------------------------	----

Chapitre 5 : Transitions de phase 69

1. Propriétés de concavité des fonctions de Helmholtz et de Gibbs	69
1.1. Cas d'un fluide	69
1.2. Cas d'un système magnétique	70
2. Surfaces caractéristiques	71
2.1. Système (p, V, T)	71
2.2. Système (T, M, B_{ext})	72
2.3. Transitions du premier ordre	73
2.3.1. <i>Equilibre entre phases</i>	73
2.3.2. <i>Chaleur latente de changement d'état</i>	74
2.3.3. <i>Gaz de van der Waals</i>	74
2.4. Transitions du second ordre	75
2.4.1. <i>Analogie mécanique</i>	75
2.4.2. <i>Energie libre</i>	77
2.4.3. <i>Point critique de van der Waals</i>	78
3. Exercices	79

Notations utilisées

Notation	Dimensions des grandeurs physiques	Unités	
L	quantité homogène à une longueur	mètre	m
M	quantité homogène à une masse	kilogramme	kg
T	quantité homogène à une durée	seconde	s
Θ	quantité homogène à une température	température	K
C	quantité homogène à une charge électrique	coulomb	C
k_B	$\text{ML}^2\text{T}^{-2}\Theta^{-1}$	joule par kelvin	J.K^{-1}
$[\varepsilon_0]$	$\text{M}^{-1}\text{L}^{-2}\text{T}^2\text{C}^2$	farad par mètre	F.m^{-1}
$[\mu_0]$	MLC^2	henry par mètre	H.m^{-1}
$[F]$	MLT^{-2}	newton	N
$[p]$	$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$	pascal	Pa
$[T]$	Θ	kelvin	K
$[V]$	L^{-3}		m^{-3}
$[S]$	$\text{ML}^2\text{T}^{-2}\Theta^{-1}$	joule par kelvin	J.K^{-1}
$[\mathcal{U}]$, $[U]$, $[H]$, $[F]$, $[G]$	ML^2T^{-2}	joule	J

Notation	Signification
Grandeurs thermodynamiques	
k_B	constante de Boltzmann
R	constante des gaz parfaits
N_A	nombre d'Avogadro
ε_0	permittivité du vide
μ_0	perméabilité du vide
p	pression
T	température
V	volume
S	entropie
U	énergie interne
H	enthalpie
F	énergie libre ou potentiel de Helmholtz
G	enthalpie libre ou potentiel de Gibbs
q	charge électrique

Chapitre 1

Equilibre thermodynamique

1. Introduction

1.1. Objet de la thermodynamique et limite thermodynamique

La *thermodynamique* ⁽¹⁾ est une branche délicate de la physique. Elle a un statut très particulier et s'appuie sur des notions difficiles à définir et dont certaines ne prennent véritablement de sens que collectivement, par exemple *température* et *pression*. Certaines notions, comme l'*entropie*, échappent même à la compréhension intuitive a priori. Nous emploierons ces termes en nous appuyant tout d'abord sur l'acception intuitive avant d'essayer d'en donner une définition convenable.

La thermodynamique s'intéresse aux *propriétés d'équilibre* des systèmes physiques *macroscopiques*, constitués d'un nombre extraordinairement grand de *degrés de liberté*, typiquement mesuré par le nombre d'Avogadro,

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ constituants.}$$

Elle s'intéresse aussi aux transformations entre de tels états d'équilibre. On renonce à toute description précise au niveau microscopique et on caractérise le système par les valeurs prises par certaines variables adaptées à ce niveau microscopique de description d'ensemble.

A cet égard, la thermodynamique est une théorie très différente des autres théories physiques qui proposent une description microscopique des phénomènes. Un problème habituel de physique voudrait par exemple que l'on étudie un système dynamique de la manière suivante : étant donné un ensemble de particules (de masses m identiques pour simplifier) de positions \mathbf{r}_j et d'impulsions \mathbf{p}_j , supposées interagir par un potentiel à deux corps ⁽²⁾ $V(\mathbf{r}_{ij})$, l'énergie totale du système (l'hamiltonien pour un système conservatif) s'écrit

$$\text{Energie totale} = E = \sum_j \frac{|\mathbf{p}_j|^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_{ij}).$$

⁽¹⁾ On choisit dans cette introduction de souligner (par l'italique) tous les termes qui prennent un sens technique.

⁽²⁾ On note $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

L'évolution temporelle du système est ensuite donnée par la dynamique newtonienne ⁽³⁾

$$\text{Newton : } m \frac{d^2 \mathbf{r}_j}{dt^2} = - \sum_{i \neq j} \vec{\nabla}_j V(\mathbf{r}_{ij}).$$

Dans ce contexte, le problème à deux corps est résolu analytiquement (au moins pour certaines formes de l'énergie potentielle), le problème à trois corps n'admet de solutions que dans certains cas très particuliers et le problème à N corps ne se traite que perturbativement, c'est-à-dire par approximations successives. Par exemple l'influence des planètes sur le mouvement de Mercure provoque une rotation de son orbite dans son propre plan, mesurée par l'avance du périhélie, de l'ordre de 500 secondes d'arc par siècle. Dans la limite $N \rightarrow \infty$, appelée *limite thermodynamique*, le problème redevient virtuellement soluble analytiquement, mais les questions posées sont alors très différentes ⁽⁴⁾. Savoir définir quelles sont les questions pertinentes dans cette limite (quelles sont les variables ou *coordonnées thermodynamiques*) est un problème essentiel. Il est clair qu'on renonce définitivement à une description microscopique des propriétés individuelles des constituants du système ⁽⁵⁾, au profit d'une approche *phénoménologique*.

1.2. Système thermodynamique et parois

On définit un *système thermodynamique* comme étant constitué d'un grand nombre de degrés de liberté, avec ou sans interaction entre eux et l'on s'intéresse à la limite thermodynamique. Il est limité par des *parois* ou une frontière qui le sépare de son *environnement* et qui permet de spécifier les conditions aux limites ou les contraintes. La frontière est toujours idéalisée. Elle permet des échanges d'énergie (chaleur ou travail) voire des échanges de matière.

Une paroi *rigide* ne permet pas d'*échange de travail*, contrairement à une paroi *infiniment souple*. Une paroi *isolante thermiquement* ne permet aucun *échange de chaleur*, elle est appelée paroi *adiabatique*, contrairement à une paroi idéalement perméable aux échanges thermiques qu'on appelle *diathermique*. Une paroi *fermée* ne permet aucun *échange de matière*, contrairement au cas d'un système *ouvert* sur son environnement.

1.3. Variables thermodynamiques, microétats et macroétats

Un système physique constitué d'un grand nombre de particules, tel qu'un système thermodynamique comme on l'a défini, est a priori décrit par un jeu en nombre considérable de variables atomiques qui varient sur des échelles de temps et d'espace très courts, de l'ordre de 10^{-14} s et 10^{-9} m. Certaines grandeurs, qui sont des combinaisons plus ou moins complexes des variables atomiques, moyennées sur des échelles spatio-temporelles grandes à l'échelle atomique (typiquement sur des durées $\geq 10^{-7}$ s et sur des dimensions $\geq 10^{-6}$ m) sont en revanche essentiellement *stationnaires* à l'équilibre. Ce sont les *variables d'état* ou *variables*

⁽³⁾ Il n'est pas capital à ce niveau de considérer un système classique. Pour un problème quantique on aurait fondamentalement la même démarche, l'évolution temporelle serait simplement gouvernée par une dynamique différente régie par l'équation de Schrödinger,

$$\text{Schrödinger : } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, t) = H\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, t).$$

⁽⁴⁾ Par virtuellement, j'entends que l'état du système à l'équilibre est connu avec une probabilité 1 (il y a néanmoins une approche probabiliste sous-jacente) et que les variables macroscopiques thermodynamiques fluctuent autour de valeurs définies avec une amplitude tendant vers zéro comme $N^{-1/2}$. Par exemple on est capable de dire avec certitude que l'énergie du système prend une certaine valeur.

⁽⁵⁾ Callen (H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley, New-York 1985) prend l'exemple de l'énergie d'un système de $N \simeq 10^{23}$ particules. En écrivant simplement un terme toutes les microsecondes, il faut de l'ordre de 10^{17} s pour écrire les N termes contribuant à l'énergie cinétique (c'est à peu près l'âge de l'Univers) et il faut de l'ordre de 10^{40} s pour écrire les potentiels de paires.

thermodynamiques, adaptées à la description macroscopique du système. Elles ne dépendent que de l'état du système considéré (d'où leur nom) mais pas de la façon d'y parvenir.

La donnée de ces grandeurs perd l'essentiel de l'information microscopique au sens où un nombre considérable de configurations microscopiques du système correspondent à un même jeu de valeurs prises par les variables thermodynamiques. On distingue ainsi un *macroétat* des innombrables configurations microscopiques appelés *microétats* qui peuvent le réaliser. En général, si l'on prépare le système de manière arbitraire, il est *hors d'équilibre* et l'on doit attendre un certain *temps de relaxation* (de l'ordre de quelques 10^{-12} s pour un gaz) pour atteindre un état *stationnaire* aux *fluctuations thermodynamiques* près ⁽⁶⁾.

Un fait expérimental étonnant, c'est qu'à l'état stationnaire, qui peut être réalisé par une multitude de microétats différents, les variables thermodynamiques prennent essentiellement la même valeur bien définie ⁽⁷⁾.

Cela signifie (c'est un fait empirique) que quel que soit le microétat qui se réalise, ces combinaisons particulières des variables atomiques individuelles y prennent la même valeur. Dans ce sens, on comprend que des grandeurs auxquelles sont associées des *lois de conservation* puissent jouer le rôle de variables thermodynamiques ⁽⁸⁾. Par exemple pour un système *isolé* (n'échangeant aucune forme d'énergie avec l'extérieur), l'énergie totale est conservée et s'identifie à ce qu'on appelle l'*énergie interne*. Elle constitue à l'évidence une bonne variable d'état.

2. Hasard, théorème central et fluctuations

2.1. Loi binômiale et sa limite gaussienne

Considérons un système de N particules jetées au hasard dans un conteneur de volume V que l'on sépare par la pensée en deux compartiments 1 et 2 de volumes identiques. Il y a au total 2^N configurations possibles ⁽⁹⁾. Pour n particules dans le compartiment de gauche, il y a

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.1)$$

réalisations possibles, soit une probabilité

$$P(n) = 2^{-N} C_N^n. \quad (1.2)$$

La probabilité est convenablement normée, puisque $\sum_{n=0}^N P(n) = 1$. La valeur la plus probable de n (les tirages sont aléatoires et indépendants) est celle pour laquelle $P(n)$ prend la valeur la plus grande, soit $n_{pp} = N - n_{pp}$ (la probabilité est symétrique par rapport à $N/2$, $C_N^n = C_N^{N-n}$), soit

$$\text{Valeur la plus probable : } n_{pp} = \frac{1}{2}N.$$

⁽⁶⁾ Feynman définit l'état d'équilibre comme l'état du système une fois que tous les processus rapides ont eu lieu et avant que les processus lents ne se soient produits. Le mérite de cette définition est de mettre en lumière le fait que le régime stationnaire atteint n'est stationnaire que sur une certaine gamme d'échelle de temps.

⁽⁷⁾ Le terme essentiellement rappelle que c'est comme toujours aux fluctuations thermodynamiques près.

⁽⁸⁾ Pour Callen, la thermodynamique peut se définir comme l'étude des conséquences, à l'échelle macroscopique, des symétries des lois physiques à l'échelle microscopique.

⁽⁹⁾ Une configuration est ici totalement déterminée par la donnée des nombres de particules dans chaque compartiment. On ne se préoccupe pas de la position précise à l'intérieur de l'un des compartiments

La population moyenne (sur un grand nombre de tirages) est donnée par

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N nP(n)$$

et comme $P(n)$ est symétrique,

$$\begin{aligned} \text{Valeur moyenne : } \bar{n} &= \frac{1}{2} \sum_n (n + (N - n))P(n) \\ &= \frac{N}{2} \sum_n P(n) \\ &= \frac{1}{2}N. \end{aligned}$$

Dans la limite où les nombres sont grands, on peut invoquer le théorème central ⁽¹⁰⁾. En effet, on approxime $\ln n!$ par la formule de Stirling ⁽¹¹⁾

$$\ln n! \simeq n \ln n - n, \quad (1.3)$$

et donc

$$\ln P(n) \simeq N \ln N - N - n \ln n + n - (N - n) \ln(N - n) + (N - n),$$

ce qui permet d'exprimer le développement de Taylor au voisinage du maximum de $P(n)$, $n = \bar{n} + \Delta n$,

$$\ln P(n) = \ln P(\bar{n}) + \Delta n \left(\frac{d}{dn} \ln P(n) \right)_{\bar{n}} + \frac{1}{2} (\Delta n)^2 \left(\frac{d^2}{dn^2} \ln P(n) \right)_{\bar{n}} + \dots$$

Par définition le terme du premier ordre est nul et à l'aide de la formule de Stirling, on trouve pour le deuxième terme $-4/N$ ⁽¹²⁾, soit $\ln P(n) \simeq \ln P(\bar{n}) - \frac{2}{N} (\Delta n)^2$, d'où

$$P(n) \simeq P(\bar{n}) e^{-2(\Delta n)^2/N}.$$

Le préfacteur assure la normation, $\int_0^\infty P(n) dn = 1$, soit $P(\bar{n}) = (2/\pi N)^{1/2}$. On peut aussi évaluer les fluctuations quadratiques du nombre de particules dans cette limite, $\sigma^2 = \overline{(\Delta n)^2} = N/4$. Finalement on peut écrire la distribution de probabilité sous forme gaussienne dans la limite des grands nombres, ce qui constitue le théorème central qui reste vrai de manière bien plus générale que pour la simple distribution binômiale de départ,

$$\text{Gaussienne : } P(n) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(n-\bar{n})^2/2\sigma^2}. \quad (1.4)$$

Donnons quelques exemples de nombres que l'on peut rencontrer dans ce contexte. On l'a vu, le nombre moyen de particules dans chaque compartiment est égal à $N/2$. C'est également le

⁽¹⁰⁾ Théorème central en théorie des probabilités sur les propriétés limites de distributions de variables aléatoires (dû à Laplace).

⁽¹¹⁾ On remarque que $\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n$ est encadré par $\int_1^n \ln x dx$ et $\int_1^{n+1} \ln x dx$, soit $\ln n! \simeq n \ln n - n$.

⁽¹²⁾ On a $\frac{d}{dn} \ln P(n) = -\ln n + \ln(N - n)$ et $\frac{d^2}{dn^2} \ln P(n) = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n}$.

nombre le plus probable, c'est-à-dire celui que l'on a la chance la plus grande d'observer pour un tirage totalement aléatoire. On évalue la probabilité d'un écart par rapport à la moyenne, $P(\alpha N/2)$,

$$P(\alpha N/2) \simeq (2/\pi N)^{-1/2} e^{-(1-\alpha)^2 N/2}.$$

Un écart de 0.01 % ($\alpha = 1 - 10^{-4}$) a donc une probabilité

$$\begin{aligned} P(\alpha N/2) &= 2.5 \times 10^{-2} \quad \text{si } N = 10^3 \\ P(\alpha N/2) &= 1.7 \times 10^{-7} \quad \text{si } N = 10^9 \\ P(\alpha N/2) &= 10^{-2 \cdot 10^6} \quad \text{si } N = 10^{15} \\ P(\alpha N/2) &= 10^{-2 \cdot 10^{12}} = \underbrace{0.0000000 \dots 01}_{2 \cdot 10^{12} - 1 \text{ zéros}} \quad \text{si } N = 10^{21} \end{aligned}$$

Ce sont donc des probabilités “virtuelles” dès que le nombre N de particules devient grand, c'est-à-dire des probabilités simplement nulles dans la limite thermodynamique. *On peut donc affirmer que dans la limite thermodynamique, on a la certitude d'observer le même nombre de particules dans chaque compartiment, c'est-à-dire avec une probabilité 1, l'écart à ce nombre étant mesuré par la déviation standard $1/2\sqrt{N}$.*

2.2. L'approche de l'équilibre

Sans encore préciser en détail la notion d'équilibre en thermodynamique, nous allons utiliser l'exemple précédent pour mettre en évidence un fait assez délicat. Il s'agit de caractériser les configurations que l'on observe à l'équilibre.

Supposons que l'on ait préparé le système précédent dans un état où toutes les particules sont initialement dans le compartiment 1. Notre expérience nous enseigne que si l'on supprime soudainement la paroi séparant les deux compartiments, les particules vont se mettre à diffuser et qu'après un certain régime transitoire mesuré par un temps de relaxation, un état stationnaire (macroscopiquement) s'établit où les populations des deux compartiments s'équilibrent. Si l'on mesure les nombres de particules présentes dans chaque compartiment elles seront alors identiques aux fluctuations près. Il serait en fait préférable de mesurer par exemple les densités. Le même résultat serait obtenu si le système avait été initialement préparé différemment, par exemple avec toutes les particules dans le compartiment 2, ou bien avec toute autre inhomogénéité initiale de densité. Le fait empirique qu'à l'équilibre le système recouvre une densité uniforme laisse penser que la distribution binômiale est assez pertinente pour la description du système, puisqu'en fait en jetant des particules au hasard, toutes les configurations sont équiprobables, mais le nombre de configurations réalisant l'égalité des populations domine de très loin de sorte que la probabilité de ce résultat vaut finalement 1 dans la limite thermodynamique. *On est donc conduit à postuler qu'à l'équilibre toute réalisation microscopique observable correspond au même jeu de valeurs prises par les variables thermodynamiques. C'est ce qui rend pertinentes ces variables. Elles se caractérisent par une extrême robustesse et une extrême stabilité.*

La description précédente n'est pas triviale, car en fait dans les divers cas de préparation initiale du système que nous avons évoqués, le système au cours de son évolution vers l'équilibre n'explore certainement pas les mêmes régions de l'espace des phases ⁽¹³⁾. Cela est dû aux corrélations induites dans l'état initial par la préparation du système, corrélations dont le système ne perd pas la mémoire. Dans le premier cas de figure, si une fois l'équilibre atteint on inverse soudainement toutes les vitesses et le sens du temps dans une simulation numérique par exemple, le système évoluera de manière certaine (il est supposé conservatif) à l'envers jusqu'à rejoindre la configuration initiale fortement inhomogène. Et ce n'est certainement pas vrai si l'on fait la

⁽¹³⁾ L'espace des phases est l'espace de tous les degrés de liberté du système. Un microétat est représenté par un point dans l'espace des phases.

même opération à partir d'une configuration initiale aléatoire, même si l'on attend un temps excessivement long. Citons pour cela un ouvrage de thermodynamique ⁽¹⁴⁾

Si l'on admet que le chemin parcouru entre deux collisions est de l'ordre de $10^{-6}m$ et que cette distance est parcourue en $10^{-9}s$ environ, si l'on admet en outre que la "durée" d'un état de mouvement microscopique est inversement proportionnelle au nombre total de collisions, on voit qu'un système de quelques milliers de particules connaît de l'ordre de 10^{12} états de mouvement distincts par seconde. D'autre part l'âge de la Terre est de 4 milliards d'années ⁽¹⁵⁾ soit $10^{17}s$. Si un groupe de N particules avait pu être enfermé dans une boîte à l'origine de la planète et observé continuellement pendant cette période, on aurait une quasi-certitude que la répartition $0 - N$ ait été observée au moins une fois si $N = 20$, une chance sur 10^{31} que cette répartition se soit produite spontanément si $N = 200$, une chance sur 10^{573} si $N = 2000$. Ces probabilités sont si faibles qu'elles perdent toute signification physique. Elles signifient effectivement jamais en ce qui concerne la physique expérimentale. Et j'ajouterai en ce qui concerne la physique théorique également.

3. Equilibre thermodynamique

3.1. Pression, température, potentiel chimique

Nous allons maintenant préciser davantage ce qui caractérise l'équilibre thermodynamique.

→ *L'équilibre mécanique* : on considère un cylindre fermé à deux compartiments séparés par un piston se déplaçant sans frottement. Les parois sont toutes adiabatiques (il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur ou entre les parties du système). Les deux compartiments sont préparés arbitrairement (il y règne par exemple des températures et pressions quelconques, ils comportent des nombres de particules donnés). L'équilibre mécanique du piston est régi par l'égalité des forces de pression (par hypothèse il n'y a aucun effet de gravité, mais il serait bien entendu possible d'en tenir compte). Si les deux faces du piston ont même surface, l'équilibre est atteint lorsque l'égalité des pressions dans les deux compartiments est atteinte, après déplacement du piston qui s'accompagne évidemment d'une variation de volume. On peut très bien inverser cette proposition et définir la pression comme la grandeur qui évolue vers l'uniformisation lorsque le système évolue vers l'équilibre mécanique.

→ *L'équilibre thermique* : on considère maintenant un cylindre fermé à deux compartiments séparés par un piston fixe, mais les parois sont toutes rigides cette fois (il n'y a aucun échange de travail ni avec l'extérieur ni entre les parties du système) et diathermes, de sorte qu'elles autorisent des échanges de chaleur. Les deux compartiments sont de nouveau préparés arbitrairement. L'équilibre thermique du système est cette fois atteint lorsque la température devient identique dans chaque compartiment. On peut très bien inverser cette proposition et définir la température comme la grandeur qui évolue vers l'uniformisation lorsque le système évolue vers l'équilibre thermique. De même que l'égalisation des pressions est réalisée grâce à une variation des volumes dans le premier cas, on peut supposer l'existence d'une grandeur qui "s'échange" entre les compartiments pour permettre l'égalisation des températures. Cette grandeur est appelée *entropie*.

→ *L'équilibre osmotique* : on imagine cette fois un système comportant deux compartiments qui enferment des proportions différentes de deux gaz. Il faut supposer que les parois externes sont rigides et adiabatiques et que la paroi interne également, mais qu'elle est percée d'un petit trou qui permet l'échange de matière, mais qui en première approximation ne contribue ni à des échanges de travail ni de chaleur entre les compartiments. Là encore, on observe le fait empirique que pour atteindre l'équilibre (qu'on appelle alors osmotique), il se produit un échange de particules qui tend à homogénéiser les concentrations des deux types de molécules de part et d'autre de la paroi centrale. En fait l'équilibre est bien réalisé par l'échange de particules, et il est atteint lorsqu'on parvient à l'égalité d'une grandeur thermodynamique appelée *potentiel chimique* que l'on ne définira pas davantage ici.

⁽¹⁴⁾ P. Morel, Physique quantique et thermique, Hermann, Paris 1969.

⁽¹⁵⁾ On dirait probablement un peu plus maintenant.

L'équilibre thermodynamique est réalisé lorsque sont simultanément réalisés l'équilibre mécanique, l'équilibre thermique et l'équilibre osmotique.

En thermodynamique, on s'intéresse aux états d'équilibre et aux transformations entre eux. Les transformations sont en général supposées quasi-statiques, c'est-à-dire qu'elles sont suffisamment lentes ⁽¹⁶⁾ pour que l'on puisse considérer en première approximation que le système est toujours à l'équilibre. On négligera donc tous les phénomènes du type turbulence, convection, ondes de densité etc.

3.2. Grandeurs intensives et extensives

On a vu apparaître dans ce qui précède des couples de variables thermodynamiques, p (pression) et V (volume) qui interviennent pour la description, par échange de travail, de l'équilibre mécanique, T (température) et S (entropie) qui décrivent les échanges de chaleur permettant l'équilibre thermique, et μ (le potentiel chimique) et N (le nombre de particules) qui assurent l'équilibre osmotique par échange de matière.

Dans chacun de ces couples, les deux grandeurs conjuguées sont de natures assez différentes. L'une est de nature extensive, elle peut être définie même à des échelles microscopiques. Il s'agit de V , S , et N . L'autre en revanche est intensive (elle ne varie pas si l'on double par exemple le système). C'est le cas de p , T et μ . Pour ces dernières, on ne peut pas donner de signification autre que collective.

3.3. Energie interne

Nous avons montré dans ce qui précède que l'état du système à l'équilibre thermodynamique est macroscopiquement décrit par exemple par son énergie totale, appelée *énergie interne* et notée U . Pour un système isolé, celle-ci se réduit à l'énergie mécanique ; elle est parfaitement constante en vertu du principe de conservation de l'énergie. Pour un système quelconque à l'équilibre, il est naturel de postuler qu'elle dépend des variables d'état extensives introduites pour la description de l'équilibre thermodynamique, V , S et N ,

$$\text{Energie interne : } U \equiv U(V, S, N),$$

ou encore, en exprimant la différentielle,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S} dN.$$

On verra au chapitre suivant l'expression du premier principe de la thermodynamique, qui exprime que les variations d'énergie interne lors de transformations entre états d'équilibre, correspondent aux échanges de travail, de chaleur et de matière lors des transformations,⁽¹⁷⁾

$$dU = -p dV + T dS + \mu dN. \quad (1.5)$$

On peut ainsi identifier les paramètres intensifs conjugués,

$$\text{pression : } p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$$

$$\text{température : } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V}$$

$$\text{potentiel chimique : } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S}.$$

⁽¹⁶⁾ "Suffisamment lente" prend un sens précis par rapport au temps de relaxation. Une transformation quasi-statique est supposée ne pas donner lieu à des variations des variables d'état sur des échelles de temps inférieures au temps de relaxation.

⁽¹⁷⁾ On peut d'ores et déjà préciser que le premier terme représentera le travail mécanique reçu par le système, le second les échanges de chaleur et le dernier provient de la variation éventuelle du nombre de particules constituant le système.

4. Température et pression cinétique, gaz parfait

4.1. Définition de la température cinétique

On considère un gaz constitué de molécules sans aucune interaction autre qu'au moment des collisions. Il s'agit donc d'un gaz parfait. Pour simplifier, on suppose qu'il s'agit d'un gaz monoatomique. L'énergie totale d'une molécule (d'un atome) est purement cinétique et notée ε .

Soient deux molécules de masses m_1 et m_2 ayant avant une collision des vitesses \mathbf{v}_1 et \mathbf{v}_2 . Après le choc, elles ont des vitesses \mathbf{v}'_1 et \mathbf{v}'_2 . La conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'écrit

$$\begin{aligned} m_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1) &= m_2(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2) \\ m_1 \underbrace{(|\mathbf{v}_1|^2 - |\mathbf{v}'_1|^2)}_{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}'_1)(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}'_1)} &= m_2 \underbrace{(|\mathbf{v}'_2|^2 - |\mathbf{v}_2|^2)}_{(\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}_2)(\mathbf{v}'_2 + \mathbf{v}_2)} \end{aligned}$$

soit $\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}'_2$. Entre cette dernière équation et la première, on élimine \mathbf{v}'_2 pour obtenir

$$\mathbf{v}'_1 = \frac{(m_1 - m_2)\mathbf{v}_1 + 2m_2\mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}.$$

Cela permet d'exprimer (après un petit calcul) la variation d'énergie cinétique de la particule 1

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_1 &= \frac{1}{2}m_1(|\mathbf{v}'_1|^2 - |\mathbf{v}_1|^2) \\ &= \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \frac{1}{2}(m_1 - m_2)\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2). \end{aligned}$$

En raison de l'isotropie du problème, le terme $\overline{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2}$ est nul en moyenne. Si le gaz est à l'équilibre thermodynamique, il ne peut pas y avoir de variation systématique de l'énergie cinétique de la particule 1 de sorte que $\overline{\Delta\varepsilon_1}$ doit être nul, ce qui impose

$$\overline{\varepsilon_1} = \overline{\varepsilon_2} \quad \text{à l'équilibre.}$$

On parvient donc à un résultat très important, *à l'équilibre l'énergie cinétique moyenne est la même pour toutes les particules*. C'est donc une mesure objective de la notion d'équilibre thermique, elle définit la température cinétique, T , et l'on choisit de poser

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_B T, \quad T \text{ température cinétique.} \quad (1.6)$$

Cette relation est choisie comme définition de la température que l'on mesure en kelvins (K). La constante $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est appelée constante de Boltzmann.

L'énergie interne du gaz parfait à l'équilibre (pour n_V particules par unité de volume et N particules au total) vaut

$$U = N\overline{\varepsilon} = n_V \overline{\varepsilon} \times \text{Volume} = \frac{3n_V}{2}k_B T \times \text{Volume}, \quad (1.7)$$

ou encore

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T.$$

4.2. Equation d'état

Pour établir l'équation d'état du gaz parfait (cette fois constitué de particules toutes identiques pour simplifier) il faut exprimer la pression. Celle-ci est due aux collisions des particules sur les parois du récipient. Considérons un gaz comportant n_V molécules par unité de volume ou $n = n_V V / N_A = N / N_A$ moles. On note $f(\mathbf{v})$ la fonction de distribution des vitesses qui exprime la densité de particules ayant une vitesse \mathbf{v} définie à $d\mathbf{v}$ près, c'est-à-dire comprise entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$, v_z et $v_z + dv_z$,

$$\delta n_V = n_V f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z.$$

Parmi les δn_V molécules par unité de volume, $\delta n_V v_x dS dt$ atteignent une paroi de section dS perpendiculaire à Ox pendant un temps dt (ce sont celles qui sont contenues dans le volume $dS v_x dt$). Chacune d'entre elles au cours de sa collision (élastique) avec la paroi transmet à celle-ci une quantité de mouvement $\Delta p_x = 2mv_x$, de sorte que le transfert de quantité de mouvement vaut au total

$$\begin{aligned} dP_x &= \int 2(\delta n_V v_x dS dt) m v_x \\ &= \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z 2m v_x^2 f(\mathbf{v}) n_V dS dt. \end{aligned}$$

Seules les molécules se déplaçant vers les x croissants atteignent la paroi considérée. L'intégrand est une fonction paire de v_x , on peut donc étendre l'intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ et diviser par deux. Par ailleurs on a par définition

$$\bar{\varepsilon} = \int_{-\infty}^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \frac{1}{2} m |\mathbf{v}|^2 f(\mathbf{v}) = \frac{3}{2} k_B T$$

d'où pour la quantité de mouvement (en faisant usage de l'isotropie du problème qui implique $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{|\mathbf{v}|^2}$),

$$\begin{aligned} dP_x &= 2 \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} n_V dS dt \\ &= 2 \frac{1}{2} \frac{1}{3} m \overline{|\mathbf{v}|^2} n_V dS dt, \\ &= \frac{2}{3} \bar{\varepsilon} n_V dS dt = n_V k_B T dS dt \end{aligned}$$

On peut définir par cette expression une force de pression (la pression étant définie comme la force s'exerçant par unité de surface sur la paroi),

$$\text{Force} = \frac{dP_x}{dt} = \underbrace{n_V k_B T}_p dS,$$

soit $p = n_V k_B T = n(N_A k_B)T/V$, où l'on pose habituellement $R = N_A k_B$ que l'on appelle la constante des gaz parfaits, $R \simeq 8.31 \text{ J.K}^{-1}$,

$$\begin{aligned} p &= n_V k_B T \quad n_V \text{ molécules par unité de volume} \\ pV &= nRT \quad n \text{ moles.} \end{aligned} \tag{1.8}$$

C'est l'équation d'état des gaz parfaits. C'est la plus simple des équations d'état entre variables thermodynamiques, $f(p, V, T) = 0$. La pression se mesure en pascals (Pa) dans le système international. On peut donner d'autres expressions équivalentes parfois utiles, par exemple

$$p = \frac{2}{3}n_V\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3}n_V m \overline{|\mathbf{v}|^2},$$

et pour l'énergie interne,

$$U = n_V V \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}n_V V k_B T. \quad (1.9)$$

Le gaz parfait est une limite idéale où toutes les interactions entre molécules sont négligées. Pour un gaz réel il apparaît un écart au comportement parfait d'autant plus prononcé que la pression est élevée ou la température est faible. Il est évident par exemple qu'un gaz parfait ne peut pas permettre de décrire la liquéfaction. Une équation d'état un peu plus générale prendrait par exemple la forme

$$p = n_V k_B T + a(T)p + b(T)p^2 + \dots$$

5. Exercices

Exercice 1.1 : Formule de Stirling

Etablir la formule de Stirling en remarquant que l'on peut encadrer $\ln n!$ par deux intégrales définies. On poussera ensuite l'approximation à un ordre plus élevé grâce à la méthode du col qui permet d'évaluer une intégrale de la forme $\int_a^b e^{f(x)} dx$ par $e^{f(x_0)} \int_a^b e^{\frac{1}{2}f''(x_0)(x-x_0)^2} dx$ si $f(x)$ est une fonction qui prend sa valeur maximale dans l'intervalle $[a, b]$ en x_0 .

On remarque que $\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n$ est encadré par $\int_1^n \ln x dx$ et $\int_1^{n+1} \ln x dx$, soit $\ln n! \simeq n \ln n - n$. On peut avoir une évaluation plus précise en remarquant que pour n entier, on a

$$n! = \int_0^\infty t^n e^{-t} dt$$

(c'est la fonction $\Gamma(n+1)$ d'Euler) soit, en développant l'intégrand,

$$t^n e^{-t} = e^{n \ln t - t} \simeq e^{n \ln n - n - \frac{1}{2n}(t-n)^2},$$

il vient

$$n! = e^{n \ln n - n} \int_{-n}^\infty e^{-u^2/2n} du \simeq e^{n \ln n - n} \sqrt{2\pi n}.$$

On a finalement $\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + O(1/n)$.

Exercice 1.2 : Théorème central limite

Lorsque l'on jette aléatoirement N particules identiques dans deux compartiments, il y a $C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ réalisations distinctes possibles parmi les 2^N configurations au total. La probabilité d'une configurations donnée est donc $P(n) = 2^{-N} C_N^n$. Montrer que dans la limite où N et n sont grands on retrouve une distribution gaussienne.

A l'aide de la formule de Stirling, on a

$$\ln P(n) \simeq N \ln N - N - n \ln n + n - (N - n) \ln(N - n) + (N - n),$$

ce qui permet d'exprimer le développement de Taylor au voisinage du maximum de $P(n)$, $n = \bar{n} + \Delta n$,

$$\ln P(n) = \ln P(\bar{n}) + \Delta n \left(\frac{d}{dn} \ln P(n) \right)_{\bar{n}} + \frac{1}{2} (\Delta n)^2 \left(\frac{d^2}{dn^2} \ln P(n) \right)_{\bar{n}} + \dots$$

Par définition le terme du premier ordre est nul et à l'aide de la formule de Stirling, $(\frac{d}{dn} \ln P(n) = -\ln n + \ln(N - n)$ et $\frac{d^2}{dn^2} \ln P(n) = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n}$) on trouve pour le deuxième terme $-4/N$, soit $\ln P(n) \simeq \ln P(\bar{n}) - \frac{2}{N} (\Delta n)^2$, d'où

$$P(n) \simeq P(\bar{n}) e^{-2(\Delta n)^2/N}.$$

Le préfacteur assure la normation,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty P(n) dn &= 1 = P(\bar{n}) \int_{-\infty}^\infty e^{-2(n-\bar{n})^2/N} dn, \\ &= P(\bar{n}) (1/\sqrt{2}) \int_{-\infty}^\infty e^{-x^2/N} dx, \quad (x = \sqrt{2}(n - \bar{n})) \\ &= P(\bar{n}) \sqrt{N/2} \underbrace{\int_{-\infty}^\infty e^{-y^2} dy}_{\sqrt{\pi}} \quad (y = x/\sqrt{N}) \end{aligned}$$

soit

$$P(n) \simeq (2/\pi N)^{1/2} e^{-2(n-\bar{n})^2/N}.$$

On peut ainsi évaluer les fluctuations quadratiques ⁽¹⁸⁾ du nombre de particules dans cette limite,

$$\sigma^2 = \overline{(\Delta n)^2} = \int_0^\infty (\Delta n)^2 P(n) dn \simeq (N/2\sqrt{\pi}) \underbrace{\int_{-\infty}^\infty y^2 e^{-y^2} dy}_{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}}$$

⁽¹⁸⁾ Quelques intégrales gaussiennes sont utiles, par exemple

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

qui se calcule par $(2I_0)^2 = \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\theta e^{-\rho^2}$ (s'intègre en posant $u = \rho^2$). On généralise aux intégrales paires, $I_n = (n-1)I_{n-2}/2$, par exemple $I_2 = \frac{1}{4}\sqrt{\pi}$, $I_4 = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}$. Les intégrales impaires se calculent également, directement pour la première, $I_1 = 1/2$.

d'où $\overline{(\Delta n)^2} = \frac{1}{4}N$, $\sigma = [\overline{(\Delta n)^2}]^{1/2} = \frac{1}{2}\sqrt{N}$. Finalement on peut écrire la distribution de probabilité sous forme gaussienne dans la limite des grands nombres, ce qui constitue le théorème central qui reste vrai de manière bien plus générale que pour la simple distribution binômiale de départ,

$$\text{Gaussienne : } P(n) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(n-\bar{n})^2/2\sigma^2}.$$

Exercice 1.3 : *Ordres de grandeur*

Un récipient cubique contient, sous la pression $P = 1$ bar et à la température $T = 273$ K, 1 kilo mole d'argon de masse molaire $M = 39,90$ g. En considérant ce gaz comme parfait (gaz rare), calculer numériquement :

- le nombre d'atomes N de gaz,
- la masse m d'un atome,
- le volume V du récipient et son arête a ,
- le nombre moyen ν d'atomes par mètre cube,
- l'ordre de grandeur s de l'espacement moyen entre deux atomes voisins,
- l'énergie cinétique moyenne \bar{E}_c d'un atome,
- la vitesse quadratique moyenne u d'un atome.

Exercice 1.4 : *Conservation du nombre de moles dans un système isolé*

Deux récipients A et B de même volume intérieur sont reliés par un tube très étroit dont le volume propre est négligeable. Initialement le système global contient deux grammes d'hydrogène à la pression d'un bar et à la température de 300 K. La température de B est portée puis maintenue à 600 K, la température T_A restant inchangée. Quelle est la nouvelle pression dans le système ?

Chapitre 2

Energie interne et premier principe de la thermodynamique

1. Travail et chaleur

On distingue travail et chaleur, qui sont deux manières distinctes d'échanger de l'énergie entre un système et son environnement, par exemple par l'expérience de Joule. Dans cette expérience célèbre, un système (liquide par exemple) voit sa température s'élever lorsqu'il reçoit de l'énergie de l'extérieur soit par exemple au moyen d'un moteur qui actionne une hélice fournissant un travail, soit au moyen d'un système de chauffage quelconque, par exemple une flamme.

La notion de travail est généralement bien définie par des théories physiques autres que la thermodynamique, comme la mécanique ou l'électromagnétisme. Historiquement, la chaleur n'a pas été reconnue immédiatement comme une forme d'énergie. Elle provient de mécanismes définis à l'échelle microscopique. L'approche thermodynamique consiste à en donner une définition phénoménologique (au moyen des coefficients calorimétriques par exemple). Elle apparaît ensuite comme une forme d'énergie lorsqu'elle est définie par le premier principe comme la différence entre énergie interne et échange de travail.

Quantité de chaleur et travail sont comptés positivement en physique lorsque le système reçoit de l'énergie et négativement dans le cas contraire.

1.1. Différentes expressions du travail

1.1.1. Travail mécanique

→ *Système fluide.* Le système thermodynamique le plus simple est probablement le gaz. Dans ce cas, les coordonnées thermodynamiques adaptées à la description de son état macroscopique sont par exemple la pression p du gaz, le volume V qu'il occupe et sa température T . Lorsque l'on imagine une transformation où l'on comprime par exemple ce gaz au moyen d'un piston, l'extérieur fournit au gaz un travail par l'intermédiaire du travail fourni au piston,

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

(on compte positivement le travail reçu par le système). Cette expression n'est pas très commode car elle ne fait intervenir que des variables externes au gaz. On peut l'exprimer différemment en supposant que la transformation est quasi-statique et réversible⁽¹⁹⁾ c'est-à-dire que le gaz est en permanence à l'équilibre. Dans ce cas, le piston étant lui-même à l'équilibre, la force \mathbf{F} est compensée par les forces de pression qu'exerce le gaz sur le piston, $\mathbf{F} = p \left(\int_{\text{piston}} dS \right) \mathbf{u}_F$, où \mathbf{u}_F est le vecteur unitaire dans la direction de \mathbf{F} . On peut donc écrire⁽²⁰⁾

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{méca}} &= p \left(\int_{\text{piston}} dS \right) \mathbf{u}_F \cdot d\mathbf{r} \\ &= -p dV, \quad \text{transformation quasi-statique réversible} \end{aligned} \quad (2.1)$$

où p et V sont des variables thermodynamiques du gaz, dV est donc négatif si la force est pressante, d'où le signe. L'expression ci-dessus est a priori valable dès lors que la transformation est quasi-statique, qu'elle soit réversible ou non, or ce n'est pas exact, puisque pour une transformation irréversible, il se peut que les pressions externe et interne soient différentes. C'est en fait une question délicate que nous éluciderons plus tard. Si la transformation en revanche n'est pas quasi-statique - on peut imaginer par exemple une transformation assez brutale, conduisant à un régime hors équilibre avec par exemple des phénomènes de turbulence dans le gaz - il est nécessaire de revenir à la définition initiale et on peut écrire

$$\delta W_{\text{méca}} = -p_{\text{ext}} dV, \quad \text{cas général.} \quad (2.2)$$

Dans ce cas, il n'y a aucun espoir de calculer le travail fourni au système si la pression externe n'est pas donnée, sauf cas exceptionnel⁽²¹⁾. Chaque fois que la nature exacte de la transformation n'est pas précisée, on la suppose par défaut quasi-statique et réversible.

Pour un film mince bidimensionnel, les coordonnées thermodynamiques conjuguées sont l'aire du film, σ , variable extensive, et la tension superficielle A , analogue à la pression, de sorte que

$$\delta W_{\text{méca}} = A d\sigma. \quad (2.3)$$

1.1.2. Travail magnétique

On pourrait maintenant considérer un système caractérisé par d'autres grandeurs. Les molécules qui le constituent pourraient par exemple porter des moments magnétiques $\boldsymbol{\mu}_j$ susceptibles de s'orienter dans un champ magnétique externe $\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \mathbf{H}$ ⁽²²⁾. Dans l'approximation d'un milieu continu, on remplace les moments magnétiques individuels par une densité \mathbf{m} qu'on appelle *l'aimantation* (cela sous-entend automatiquement qu'il s'agit du moment magnétique par unité

⁽¹⁹⁾ Concept dont nous préciserons la signification précise ultérieurement. Notons simplement qu'une transformation réversible est toujours quasi-statique, mais l'inverse n'est pas vrai. Par ailleurs, dès lors que l'on adopte des notations différentielles, (des dV par exemple), c'est qu'il s'agit bien entendu d'une transformation quasi-statique. On utiliserait une notation comme ΔV pour une transformation finie, qui pourrait ou non résulter d'une succession infinie de transformations quasi-statiques.

⁽²⁰⁾ La plupart des ouvrages en français considèrent le cas où la force externe \mathbf{F} est due elle-même à la pression p_{ext} qu'exerce un gaz extérieur sur le piston, de sorte que $\delta W = p_{\text{ext}} \int_{\text{piston}} dS dr = -p_{\text{ext}} dV$ et la contrainte d'équilibre mécanique (transformations quasi-statiques réversibles) impose $p_{\text{ext}} = p$ où p est la pression interne qui règne dans le système étudié.

⁽²¹⁾ Si la transformation est par exemple adiabatique, l'utilisation du premier principe permet d'estimer le travail échangé une fois l'équilibre rétabli dans le système.

⁽²²⁾ On distingue le champ magnétique \mathbf{B} de l'excitation magnétique \mathbf{H} . L'excitation magnétique est due aux courants excitateurs ou courants libres maîtrisés par l'expérimentateur, par exemple dans le cas d'un solénoïde, $|\mathbf{H}| = nI$ où n est le nombre de spires par unité de longueur et I l'intensité dans le solénoïde. Le champ magnétique dans le vide vaut simplement $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, mais dans la matière il comprend également une contribution due à l'aimantation du milieu, $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{m})$. Lorsque l'on note \mathbf{B}_{ext} on entend la contribution $\mu_0 \mathbf{H}$.

de volume), $d\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) = \mathbf{m}(\mathbf{r}) dV$. L'aimantation *totale* $\mathbf{M} = \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) dV$ est une grandeur extensive qui caractérise l'état magnétique du milieu. Elle joue un rôle analogue au volume du gaz. En général, on fait l'hypothèse simplificatrice que l'aimantation est uniforme, $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{m}$ (elle peut varier sous l'influence d'un champ externe, mais toujours uniformément), de sorte que

$$\mathbf{M} = \mathbf{m} \times \text{Volume}, \quad \text{aimantation uniforme.}$$

On suppose également que le volume du système reste constant (par souci de simplification, on préfère limiter le nombre de variables thermodynamiques). La quantité intensive conjuguée est le champ magnétique externe, \mathbf{B}_{ext} . Le travail d'aimantation peut s'écrire

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{magn}} &= \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M} \\ &= \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{m} \times \text{Volume.} \end{aligned} \quad (2.4)$$

La première expression est encore valable si le volume du système est susceptible de varier (dans le cas d'un gaz paramagnétique par exemple) alors que la deuxième est une simplification adaptée au cas où le volume reste constant, comme c'est le cas en première approximation pour un solide ⁽²³⁾.

On voit également d'autres expressions équivalentes comme ⁽²⁴⁾

$$\delta W_{\text{magn}} = \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{m} \times \text{Volume.} \quad (2.5)$$

1.1.3. Travail de polarisation

De manière analogue, le milieu considéré peut être constitué de molécules polaires, c'est-à-dire portant des moments dipolaires individuels \mathbf{p}_j . On décrit dans ce cas le système dans l'approximation continue par une *polarisation* (moment dipolaire par unité de volume) $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ qui, si elle est supposée uniforme, donne une polarisation totale $\mathbf{P} = \mathbf{p} \times \text{Volume}$. C'est une variable extensive caractérisant l'état diélectrique du matériau à laquelle est conjuguée une variable intensive, le champ électrique externe \mathbf{E}_{ext} . Le travail de polarisation vaut ⁽²⁵⁾

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{pol}} &= \mathbf{E}_{\text{ext}} d\mathbf{P} \\ &= \mathbf{E}_{\text{ext}} d\mathbf{p} \times \text{Volume.} \end{aligned} \quad (2.6)$$

1.1.4. Travail électrique

Dans le cas d'une pile électrique considérée comme un système thermodynamique, les coordonnées thermodynamiques sont la ddp qu'elle fournit, E , et la charge qu'elle débite, q . Le travail échangé avec l'extérieur est alors de la forme

$$\delta W_{\text{elec}} = E dq.$$

Cette expression est aussi valable pour un condensateur, on note plutôt alors

$$\delta W_{\text{elec}} = V dq. \quad (2.7)$$

⁽²³⁾ La forme la plus générale, si le volume peut varier et si l'aimantation est non uniforme, est donnée par $\delta W_{\text{magn}} = \mathbf{B}_{\text{ext}} d \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) dV$, mais on ne l'utilisera pas ici.

⁽²⁴⁾ On peut aussi rencontrer l'expression $\delta W_{\text{magn}} = \mathbf{H} d\mathbf{B} \times \text{Volume} = \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{m} \times \text{Volume} + \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{H} \times \text{Volume} = (\mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{m} + \mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{H}) \times \text{Volume}$. Dans ce cas, au premier terme qui constitue le travail d'aimantation du matériau, on a ajouté le second qui représente le travail de création du champ dans le vide. En général, ce dernier n'est pas pris en compte car il ne dépend pas du système.

⁽²⁵⁾ Comme dans le cas du magnétisme, on distingue le champ électrique \mathbf{E} dû aux charges libres et aux charges de polarisation du déplacement électrique $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{p}$. La forme la plus générale du travail, incluant le travail de création du champ, est de la forme $\delta W_{\text{pol}} = \mathbf{E}_{\text{ext}} d\mathbf{D} \times \text{Volume} = (\mathbf{E}_{\text{ext}} d\mathbf{p} + \epsilon_0 \mathbf{E}_{\text{ext}} d\mathbf{E}_{\text{ext}}) \times \text{Volume}$.

1.1.5. Travail chimique

Lorsque l'on a affaire à un système ouvert qui échange de la matière avec l'extérieur, il y a également échange de travail. On parle en général de travail chimique et on trouve les notations $\delta W_{\text{chim}} = \delta \Phi$. D'après le premier chapitre, on peut inférer l'expression suivante

$$\delta W_{\text{chim}} = \mu dN \quad (2.8)$$

si le système échange dN particules de potentiel chimique μ avec son environnement et $\delta W_{\text{chim}} = \sum_j \mu_j dN_j$ s'il y a différentes espèces chimiques j .

1.1.6. Récapitulatif

Tableau 2.1 Différentes formes de travail.

Système	variables thermodynamiques	travail élémentaire
fluide tridimensionnel	(p, V)	$-p dV$
film bidimensionnel	(A, σ)	$A d\sigma$
fil	(F, ℓ)	$F d\ell$
solide magnétique	$(\mathbf{B}_{\text{ext}}, \mathbf{M})$	$\mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M}$
système magnétique quelconque	$(\mathbf{B}_{\text{ext}}, \mathbf{m}(\mathbf{r}), p, V)$	$\mathbf{B}_{\text{ext}} d \left(\int \mathbf{m}(\mathbf{r}) d^3r \right) - p dV$
solide diélectrique	$(\mathbf{E}_{\text{ext}}, \mathbf{P})$	$\mathbf{E}_{\text{ext}} d\mathbf{P}$
système diélectrique quelconque	$(\mathbf{E}_{\text{ext}}, \mathbf{p}(\mathbf{r}), p, V)$	$\mathbf{E}_{\text{ext}} d \left(\int \mathbf{p}(\mathbf{r}) d^3r \right) - p dV$
Condensateur ou pile	(V, q)	$V dq$
Système ouvert	(μ, N)	μdN

1.2. Différentielle exacte et intégration des fonctions d'état

1.2.1. Fonctions d'état et de transformation

Contrairement aux variables thermodynamiques (ou d'état), qui ne dépendent que de l'état du système et donc dont la variation entre deux états 1 et 2 est indépendante de la manière dont elle est réalisée, $\Delta U = U_2 - U_1$ par exemple, le travail en revanche est fortement dépendant du chemin liant les deux états. Illustrons ce propos par l'exemple du gaz parfait que l'on comprime de façon isotherme (quasi-statique réversible) entre les états (p_1, V_1) et (p_2, V_2) .

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= - \int_1^2 p dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV \\ &= -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}. \end{aligned}$$

Si maintenant la compression est réalisée en deux temps, tout d'abord de (p_1, V_1) à (p_2, V_1) de manière isochore, puis à (p_2, V_2) de manière isobare, il n'y a aucune contribution au travail sur la première transformation et la seconde donne

$$W_{1 \rightarrow 2} = -p_2(V_2 - V_1).$$

Les deux expressions sont manifestement différentes (on a $p_1 V_1 = p_2 V_2$ pour que les points extrêmes soient à la même température). C'est ce qui justifie la notation δW et non pas dW . Dans la suite on réservera la notation $d\Psi$ à la variation élémentaire d'une quantité Ψ qui est une variable d'état. Dans ce cas la variation finie $\Delta\Psi = \int_1^2 d\Psi = \Psi_2 - \Psi_1$ ne dépend pas du

chemin suivi et $d\Psi$ est mathématiquement une différentielle exacte ⁽²⁶⁾. On peut par exemple écrire pour un système de 3 variables thermodynamiques liées, p , V et T

$$d\Psi = A dp + B dT \quad (2.9)$$

où

$$A = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial p} \right)_T, \quad \text{et} \quad B = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_p.$$

$d\Psi$ est une différentielle exacte si la relation de Schwarz est satisfaite,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T \quad \text{ou} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial \Psi}{\partial p} \right)_T \right)_p = \frac{\partial}{\partial p} \left(\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_p \right)_T. \quad (2.10)$$

La relation de Schwarz exprime que la dérivée de la fonction $\Psi(p, T)$ a un sens et que la valeur de cette dérivée ne dépend pas de la direction dans laquelle elle est effectuée dans le plan des variables p et T .

Pour le travail, la notation δW ⁽²⁷⁾ signifie que lors d'une transformation, $W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \delta W$ dépend au contraire du chemin suivi et mathématiquement δW n'est pas une différentielle exacte, la notation $\frac{\partial W}{\partial p}$ par exemple est à proscrire, car cette dérivée n'a pas de valeur unique.

Notons que dans le cas où la force \mathbf{F} dérive d'un potentiel, $\mathbf{F} = -\vec{\nabla} \mathcal{U}$, le travail élémentaire vaut $\delta W_{\text{méca}} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = -\vec{\nabla} \mathcal{U} \cdot d\mathbf{r} = -d\mathcal{U}$ et dans ce cas très particulier, le travail mécanique est une différentielle exacte et est donc indépendant du chemin suivi.

1.2.2. Coefficients thermoélastiques.

On introduit les coefficients thermoélastiques qui permettent une autre formulation du travail mécanique. Le *coefficient de dilatation isobare* est défini par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.11)$$

Il est homogène à l'inverse d'une température et doit être de la forme $\alpha = \text{const}/T$ où la constante est sans dimension. De même, la *compressibilité isotherme* est définie par

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.12)$$

Le signe permet d'avoir une quantité positive. La compressibilité isotherme est de la forme $\chi_T = \text{const}'/p$. On définit aussi le *module de compressibilité isotherme*

$$\kappa_T = 1/\chi_T$$

homogène à une pression. En notant que

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

⁽²⁶⁾ On emploie aussi le terme différentielle totale exacte.

⁽²⁷⁾ On rencontre aussi la notation $\bar{d}W$.

on introduit ces coefficients pour avoir l'expression

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dp \quad (2.13)$$

soit pour le travail mécanique

$$\delta W_{\text{méca}} = -\alpha p V dT + \chi_T p V dp.$$

En utilisant les considérations dimensionnelles on écrit par exemple pour un gaz

$$\delta W_{\text{méca}} = -\text{const} \times \frac{pV}{T} dT + \text{const}' \times V dp.$$

Pour une transformation isotherme, le premier terme disparaît, et pour une transformation isobare, c'est le second qui est nul. Dans le cas d'un gaz parfait, les coefficients thermoélastiques valent $\alpha = 1/T$ et $\chi_T = 1/p$.

Tableau 2.2 Coefficients thermoélastiques.

Définition	Cas du gaz parfait
$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$\frac{1}{T}$
$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$	$\frac{1}{p}$

La donnée des coefficients thermoélastiques (par exemple mesurés expérimentalement) permet de remonter à l'équation d'état par intégration de $V(p, T)$, ce qui est licite, puisque V est une fonction d'état. Dans le cas du gaz parfait par exemple, on peut écrire

$$dV = -\frac{V}{p} dp + \frac{V}{T} dT.$$

Pour intégrer cette expression, on se place par exemple à pression constante,

$$(dV)_p = \frac{V}{T} dT,$$

$$\ln V = \ln T + \text{const}$$

$$V(T, p) = A(p)T.$$

La constante d'intégration $A(p)$ peut dépendre de la pression, puisque l'intégration est effectuée à pression constante. On dérive ensuite par rapport à p pour identifier cette "constante" $A(p)$,

$$dV = T dA(p) + A(p) dT \quad \text{et} \quad dA(p) = \frac{dA(p)}{dp} dp$$

$$\frac{dA(p)}{dp} T = -\frac{V}{p} = -A(p) \frac{T}{p}$$

$$\frac{dA(p)}{A(p)} = -\frac{dp}{p}.$$

Finalement on obtient $A(p) = \frac{\text{const}}{p}$ (la constante cette fois ne dépend plus de p ni de T) et $pV = \text{const} \times T$. On aurait pu bien sûr commencer par intégrer plutôt $(dV)_T$ pour aboutir au même résultat ⁽²⁸⁾.

⁽²⁸⁾ En fait dans ce cas précis il est beaucoup plus rapide de remarquer dès le départ que $p dV = -V dp + \frac{pV}{T} dT$ conduit à $\frac{d(pV)}{pV} = \frac{dT}{T}$ qui s'intègre directement.

→ *Cas d'un solide.* Si le système considéré est par exemple un solide, les coefficients thermoélastiques varient très peu dans les conditions de température et de pression ordinaires. De plus on peut considérer le volume essentiellement constant dans l'intégration ⁽²⁹⁾, et pour une compression isotherme par exemple on aura

$$W_{\text{méca}} = \chi_T \bar{V} \int_{p_1}^{p_2} p \, dp = \frac{1}{2} \chi_T \bar{V} (p_2^2 - p_1^2),$$

où \bar{V} est le volume moyen au cours de la compression, proche du volume initial et du volume final.

→ *Autres systèmes.* On trouve d'autres formes de travail mécanique lorsque le système est différent. Par exemple, s'il s'agit d'un fil de longueur ℓ sur lequel on exerce une force de tension F , on a directement

$$\delta W_{\text{méca}} = \mathbf{F} \cdot d\vec{\ell} = F \, d\ell, \quad (2.14)$$

$d\ell$ étant cette fois de même signe que F . On définit dans ce cas le coefficient de dilatation linéaire λ et le module d'élasticité (ou module d'Young) Υ pour un fil de section s ,

$$\lambda = \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_F, \quad \Upsilon = \frac{\ell}{s} \left(\frac{\partial F}{\partial \ell} \right)_T, \quad (2.15)$$

de sorte que

$$\begin{aligned} d\ell &= \lambda \ell \, dT + (\ell/\Upsilon s) \, dF \\ \delta W_{\text{méca}} &= \lambda F \ell \, dT + (F \ell/\Upsilon s) \, dF. \end{aligned} \quad (2.16)$$

⁽²⁹⁾ Evidemment s'il était rigoureusement constant, il n'y aurait aucun travail mécanique. Il est en fait possible de travailler plus soigneusement afin d'obtenir une équation d'état un peu plus réaliste que $V(p, T) \simeq \bar{V}$. Partant de l'hypothèse où les coefficients thermoélastiques du solide sont constants, on peut en déduire l'équation d'état,

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V} &= \alpha \, dT - \chi_T \, dp \\ \left(\frac{dV}{V} \right)_p &= \alpha \, dT, \quad \text{soit} \quad V(T, p) = A(p) \exp(\alpha T) \\ (dV)_T &= \left(\frac{dA(p)}{dp} e^{\alpha T} \right) dp \\ \left(\frac{dV}{V} \right)_T &= -\chi_T \, dp = \left(\frac{dA(p)}{dp} e^{\alpha T} \right) \frac{1}{A(p)} e^{-\alpha T} dp = \frac{dA(p)}{A(p)} dp, \end{aligned}$$

et par intégration il vient $A(p) = \text{const} \times \exp(-\chi_T p)$, soit $V(T, p) = \text{const} \times \exp(\alpha T - \chi_T p)$ où on peut réécrire différemment la constante pour avoir

$$\begin{aligned} V(T, p) &= V_0 \exp(\alpha(T - T_0) - \chi_T(p - p_0)) \\ &\simeq V_0 (1 + \alpha(T - T_0) - \chi_T(p - p_0)), \end{aligned}$$

c'est-à-dire une variation essentiellement linéaire en température et pression. Notons que la dernière approximation résulte du fait que les valeurs de α et de χ_T sont très petites (respectivement devant les variations de T ou de p) pour les solides et les liquides.

1.3. Echanges de chaleur et définition des chaleurs spécifiques

Un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec son environnement sous d'autres formes que le travail, notamment de la chaleur. On la note en général Q . Comme le travail, ce n'est pas une différentielle exacte. La variation de température dT d'un système qui reçoit une énergie δQ sous forme de chaleur définit la capacité calorifique ou chaleur spécifique C ,

$$\delta Q = C dT, \quad C = \frac{(\delta Q)}{dT}.$$

De manière plus précise, on définit différentes capacités calorifiques selon le type de transformation considéré (par exemple à volume constant ou à pression constante),

$$\begin{aligned} (\delta Q)_V &= C_V dT & C_V &= \frac{(\delta Q)_V}{dT}, \\ (\delta Q)_p &= C_p dT & C_p &= \frac{(\delta Q)_p}{dT}. \end{aligned} \tag{2.17}$$

La chaleur spécifique est une quantité extensive. Elle peut être définie par mole (chaleur spécifique molaire souvent notée en minuscules, $C_V = n c_V$), c'est le cas pour les gaz en général. On peut aussi la définir par unité de masse lorsque l'on étudie un liquide ou un solide (chaleur massique, souvent notée $C = mc$ en négligeant les effets de variation de volume).

En l'absence d'informations supplémentaires, il est difficile de définir plus précisément les échanges de chaleur, mais le recours au premier principe de la thermodynamique nous permet de progresser en ce sens.

2. Le premier principe de la thermodynamique

2.1. Enoncé

Le premier principe de la thermodynamique, que nous avons déjà eu l'occasion d'évoquer, exprime la conservation de l'énergie. On peut le formuler de la manière suivante :

Lorsqu'un système thermodynamique subit une ou plusieurs transformations le faisant passer d'un état 1 à un état 2, son énergie interne varie d'une quantité $\Delta U = U_2 - U_1$ égale à la somme (algébrique) des énergies qu'il a reçues de l'environnement, sous forme de travail ou de quantité de chaleur, aux cours de ces diverses transformations,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}. \tag{2.18}$$

Sous forme différentielle on écrit

$$dU = \delta W + \delta Q. \tag{2.19}$$

Compte-tenu des diverses expressions du travail que nous avons rencontrées pour des transformations quasi-statiques réversibles, on pourra écrire pour un système mécanique tridimensionnel (fluide ou solide)

$$dU = -p dV + \delta Q, \quad \text{transformation réversible} \tag{2.20}$$

pour un film mince ou un fil

$$dU = A d\sigma + \delta Q, \quad \text{ou} \quad dU = F d\ell + \delta Q,$$

pour un système magnétique ou diélectrique simple,

$$dU = \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M} + \delta Q, \quad \text{ou} \quad dU = \mathbf{E}_{\text{ext}} d\mathbf{P} + \delta Q.$$

A priori, nous ne considérerons dans ce cours que des systèmes convenablement décrit par trois coordonnées thermodynamiques, et nous ne traiterons qu'exceptionnellement des systèmes plus complexes comme un système fluide ouvert, pour lequel on aurait une contribution de travail chimique,

$$dU = -p dV + \delta Q + \mu dN,$$

ou par exemple un gaz magnétique,

$$dU = -p dV + \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M} + \delta Q.$$

2.1.1. Coefficients calorimétriques

La quantité de chaleur est finalement définie par le premier principe de la thermodynamique, comme le déficit d'énergie interne une fois retiré le travail échangé avec l'extérieur au cours d'une transformation quelconque, par exemple dans le cas le plus simple,

$$\delta Q = dU - \delta W_{\text{méca}}. \quad (2.21)$$

C'est la seule définition générale de la quantité de chaleur sous forme macroscopique. Lorsque l'on considère une transformation quelconque entre deux états d'équilibre, on peut écrire

$$\delta Q = dU + p_{\text{ext}} dV, \quad \text{transformation quelconque.}$$

Si la transformation est de plus quasi-statique et réversible, on a

$$\delta Q = dU + p dV, \quad \text{transformation quasi-statique réversible.}$$

On peut bien sûr exprimer la différentielle de U sous plusieurs formes selon que l'énergie interne est considérée comme fonction de (T, V) , de (T, p) ou de (p, V) (on rappelle que les trois coordonnées p, V, T sont liées). On peut donc introduire les coefficients calorimétriques qui permettent d'écrire la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation infinitésimale quasi-statique réversible en fonction des coordonnées internes du système,

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \\ &= C_V dT + l dV, \\ \delta Q &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dV \\ &= C_p dT + h dp, \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV \\ &= \lambda dp + \mu dV. \end{aligned} \quad (2.22)$$

En notant que le produit pV est homogène à une énergie (et la quantité de chaleur aussi), on a les relations dimensionnelles suivantes, $[l] = [p]$, $[h] = [V]$, $[\lambda] = [V]$ et $[\mu] = [p]$ ⁽³⁰⁾. Encore une fois, en l'absence d'indication contraire, les transformations que l'on considèrera dans ce cours sont supposées quasi-statiques et réversibles. Comme les variables p , V et T sont liées par une équation d'état, les 6 coefficients calorimétriques sont liés et peuvent s'exprimer en fonction de deux d'entre eux. Par exemple en utilisant

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

que l'on reporte dans la deuxième forme

$$\delta Q = \left(C_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right) dT + h \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV.$$

⁽³⁰⁾ La notation pour λ et μ n'est pas universelle et on trouve des ouvrages où les conventions sont inversées.

En identifiant à la première forme, on a

$$C_V = C_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad l = h \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

On peut encore écrire

$$h = -(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$$

et utilisant

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \right]^{-1},$$

et reporté dans l'expression de l ,

$$l = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

en utilisant aussi

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1.$$

Finalement, en réitérant le même type de calcul, on a

$$\begin{aligned} l &= (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \\ h &= -(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \\ \lambda &= C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \\ \mu &= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \end{aligned} \tag{2.23}$$

En dehors des chaleurs spécifiques qui jouent un rôle très important, les autres coefficients calorimétriques ne sont pas indispensables. Ils sont liés aux chaleurs spécifiques et aux coefficients thermoélastiques et on montre facilement à partir des relations ci-dessus que

$$\begin{aligned} l &= (C_p - C_V)/\alpha V \\ h &= -(C_p - C_V)\chi_T/\alpha \\ \lambda &= C_V\chi_T/\alpha \\ \mu &= C_p/\alpha V. \end{aligned} \tag{2.24}$$

Une conséquence importante de la définition de la quantité de chaleur échangée, $\delta Q = dU - \delta W$, est qu'elle ne peut pas constituer une différentielle exacte. Comme pour le travail, la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation dépend du chemin suivi au cours

de la transformation ⁽³¹⁾, il faut donc en principe préciser non seulement les états d'équilibre entre lesquels a lieu la transformation considérée, mais également le chemin suivi pour caractériser complètement un échange de chaleur.

Tableau 2.3 Coefficients calorimétriques et relations avec les coefficients thermoélastiques.

Définitions	Lien avec les coefficients thermoélastiques	Cas du gaz parfait
$\delta Q = C_V dT + l dV$ $\delta Q = C_p dT + h dp$ $\delta Q = \lambda dp + \mu dV$		
$l = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$	$l = (C_p - C_V) \frac{1}{\alpha V}$	$l = p$
$h = -(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$	$h = -(C_p - C_V) \frac{\chi T}{\alpha}$	$h = -V$
$\mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$	$\mu = \frac{C_p}{\alpha V}$	$\mu = \frac{5}{2} p$
$\lambda = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$	$\lambda = \frac{\chi T}{\alpha} C_V$	$\lambda = \frac{3}{2} V$
	$\delta Q = C_V dT + (C_p - C_V) \frac{1}{\alpha V} dV$ $\delta Q = C_p dT + (C_p - C_V) \frac{\chi T}{\alpha} dp$ $\delta Q = \frac{C_p}{\alpha V} dV + \frac{\chi T}{\alpha} C_V dp$	

⁽³¹⁾ On peut de nouveau choisir le cas du gaz parfait pour illustrer le fait que Q n'est pas une fonction d'état. Considérons le cas d'une compression isotherme, comme on l'a fait dans le cas du travail. A l'aide de l'équation d'état $T = pV/nR$, on calcule $l = (C_p - C_V) \frac{p}{nR} = (C_p - C_V) \frac{T}{V}$,

$$\begin{aligned}
 Q_{1 \rightarrow 2} &= \int_1^2 l dV \\
 &= (C_p - C_V) T \int_1^2 \frac{dV}{V} = (C_p - C_V) T \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

en supposant que la différence des chaleurs spécifiques est une constante, ce que l'on justifiera un peu plus tard. Si l'on considère maintenant le trajet $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$ comme précédemment (avec $p_1 V_1 = p_2 V_2$), on a pour la première transformation

$$\begin{aligned}
 \lambda &= C_V \frac{V}{nR}, \\
 Q_{1 \rightarrow a} &= \int_{p_1}^{p_2} \lambda dp = \frac{C_V}{nR} V_1 (p_2 - p_1),
 \end{aligned}$$

et pour la seconde

$$\begin{aligned}
 \mu &= C_p \frac{p}{nR}, \\
 Q_{a \rightarrow 2} &= \int_{V_1}^{V_2} \mu dV = \frac{C_p}{nR} p_2 (V_2 - V_1).
 \end{aligned}$$

Encore une fois on a supposé constantes les chaleurs spécifiques. Il suffirait maintenant d'effectuer une application numérique pour se convaincre que les deux expressions $Q_{1 \rightarrow 2}$ et $Q_{1 \rightarrow a} + Q_{a \rightarrow 2}$ ne sont pas égales.

3. Quelques propriétés du gaz parfait

3.1. Energie interne et chaleurs spécifiques

Pour le gaz parfait monoatomique, nous avons déjà obtenu diverses formes de l'énergie interne (n_V est le nombre de molécules par unité de volume, n le nombre de moles et N le nombre total de particules),

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}n_V V k_B T = \frac{3}{2}N k_B T. \quad (2.25)$$

Le fait que la densité d'énergie interne $u = U/V$ ne dépende que de la température, et pas de la pression par exemple, est une caractéristique des systèmes constitués de degrés de liberté indépendants, c'est-à-dire sans interactions. La densité d'énergie interne peut s'exprimer par unité de volume,

$$U = u_V \times \text{volume} = \frac{3}{2} \frac{RT}{v_{\text{mol}}} \times \text{volume} = \frac{3}{2} n_V k_B T \times \text{volume},$$

($v_{\text{mol}} = 22.4$ l dans les conditions normales de température et de pression est le volume molaire), par atome,

$$U = u_N \times N = \frac{3}{2} k_B T \times N,$$

par mole,

$$U = u_n \times n = \frac{3}{2} RT \times n.$$

Ce qui importe ici, c'est que ces diverses densités, proportionnelles entre elles, dépendent comme seule coordonnée thermodynamique, de la température exclusivement.

On peut exprimer par ailleurs

$$dU = \frac{3}{2}(p dV + V dp) = -p dV + \delta Q$$

ce qui impose

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + p dV \\ &= \frac{5}{2}p dV + \frac{3}{2}V dp \\ &= \lambda dp + \mu dV, \end{aligned}$$

et donne à nouveau les valeurs des coefficients $\lambda = \frac{3}{2}V$ et $\mu = \frac{5}{2}p$. Sous une autre forme, on a

$$\begin{aligned} \delta Q &= \frac{3}{2}nR dT + p dV \\ &= C_V dT + l dV \end{aligned}$$

et par conséquent

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad (2.26)$$

et $l = p$. On peut ensuite transformer dV pour obtenir

$$\begin{aligned}\delta Q &= \left(\frac{3}{2}nR + \underbrace{p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}_{nR/p} \right) dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ &= C_p dT + h dp,\end{aligned}$$

d'où l'on déduit la chaleur spécifique à pression constante ⁽³²⁾

$$C_p = \frac{5}{2}nR \quad (2.27)$$

et $h = -V$. On en déduit aussi la relation de Mayer

$$C_p - C_V = nR \quad (2.28)$$

et le rapport des chaleurs spécifiques

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}. \quad (2.29)$$

La relation de Mayer est plus générale que le gaz parfait monoatomique et elle s'étend à tout gaz parfait. En effet, en écrivant la définition ⁽³³⁾ des chaleurs spécifiques

$$\begin{aligned}C_V &= \frac{(\delta Q)_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \\ C_p &= \frac{(\delta Q)_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,\end{aligned} \quad (2.30)$$

et en développant

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV \\ &= C_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right) \\ &= C_p dT + h dp,\end{aligned}$$

il vient

$$C_p = C_V + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.31)$$

⁽³²⁾ Dans le cas du gaz parfait monoatomique, on a plus directement $(dU)_p = (\delta Q)_p - p dV = C_p dT - p dV$, or $p dV = nR dT$ à pression constante et $dU = C_V dT$, soit $C_p dT - nR dT = C_V dT$ d'où $C_p - C_V = nR$.

⁽³³⁾ On verra un petit peu plus loin que l'on définit une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie H dont les variations infinitésimales sont données par $dH = \delta Q + V dp = C_p dT + (h + V) dp$.

Cette relation est très générale. Pour un gaz parfait, comme l'énergie interne ne dépend que de la température, $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ est nul et il vient avec l'équation d'état,

$$C_p - C_V = nR.$$

Pour des gaz parfaits polyatomiques, il faut tenir compte d'autres degrés de liberté qui contribuent à l'énergie cinétique des molécules (rotations et vibrations). Alors que pour le gaz parfait monoatomique, C_p et C_V sont rigoureusement constantes, cela n'est qu'approximatif pour les gaz constitués de molécules plus complexes. On constate expérimentalement les résultats rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 2.4 Chaleurs spécifiques des gaz parfaits.

Nature du gaz	C_V	C_p	$\gamma = C_p/C_V$	$C_p - C_V$
molécules monoatomiques	$= \frac{3}{2}nR$	$= \frac{5}{2}nR$	$5/3$	$= nR$
molécules diatomiques*	$\simeq \frac{5}{2}nR$	$\simeq \frac{7}{2}nR$	$7/5$	$= nR$
molécules polyatomiques**	$\simeq \frac{6}{2}nR$	$\simeq \frac{8}{2}nR$	$4/3$	$= nR$

* Il peut aussi y avoir une dépendance en température cette fois, car on peut progressivement exciter les degrés de liberté de vibration à mesure que T augmente ce qui fait augmenter C_V .

** Molécules polyatomiques non linéaire. Il existe aussi une dépendance en température.

3.2. Détentes de Joule et de Joule-Kelvin

La détente de Joule est une détente dans le vide. C'est une transformation au cours de laquelle un gaz, enfermé dans un récipient fermé à parois rigides et adiabatiques (ne permettant donc aucun échange d'énergie avec l'extérieur) est initialement comprimé d'un côté du récipient par une paroi. On supprime cette paroi soudainement et le gaz peut librement occuper tout le volume du récipient. La transformation est conçue pour que l'énergie interne totale du gaz ne varie pas au cours de la détente, $\Delta U = 0$. On constate expérimentalement qu'en bonne approximation, la température finale est la même que la température initiale, soit $\Delta T \simeq 0$. Plus le gaz est dilué, plus ce résultat est vérifié avec précision, ce qui montre qu'à la limite pour un gaz parfait, $\Delta T = 0$ rigoureusement. On en déduit un résultat que nous avons anticipé à partir de l'approche microscopique, à savoir que la densité d'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température,

$$U_{GP} \equiv u(T) \times \text{volume} = \underbrace{c_V(T)}_{C_V} \times \text{volume} \times T + \text{const.} \quad (2.32)$$

Pour un gaz réel, il y a refroidissement au cours de la détente de Joule, et on a une forme plus générale de l'énergie interne,

$$U_{\text{gaz réel}} \equiv u(T, p) \times \text{volume}.$$

Une autre détente célèbre est la détente de Joule-Kelvin, détente à travers un milieu poreux. Cette fois elle est conçue pour que la quantité $U + pV$ ne varie pas entre l'état initial et l'état final. Dans l'état initial, le gaz est dans un compartiment adiabatique, il occupe un volume V_1 sous la pression p_1 . De l'extérieur on exerce une pression p_2 qui amène le gaz à travers une paroi perméable à un volume V_2 dans un second compartiment (s'il s'agit d'une détente, $p_2 < p_1$). Il faut donc fournir au système un travail $-p_1(0 - V_1) - p_2(V_2 - 0) = p_1V_1 - p_2V_2$ pour que le volume V_1 de gaz passe à travers la paroi sous la pression p_1 et vienne occuper le volume V_2 sous la pression p_2 . La variation d'énergie interne vaut

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2.$$

Encore une fois, on constate expérimentalement que la température reste constante dans le cas des gaz parfaits. La quantité $U + pV$ ne dépend donc que de T pour un gaz parfait. Pour un gaz réel on observerait un refroidissement au cours de la détente.

3.3. Enthalpie

L'expérience précédente suggère l'introduction d'une nouvelle quantité, l'*enthalpie*, définie par

$$\begin{aligned} H &= U + pV, \\ dH &= dU + p dV + V dp \\ &= \delta Q + V dp. \end{aligned} \quad (2.33)$$

La détente de Joule-Kelvin suggère que pour un gaz parfait, $dH = C_p dT + (h + V) dp = C_p dT$ (on retrouve le fait que $h = -V$ pour le gaz parfait), soit⁽³⁴⁾

$$H_{\text{GP}} \equiv h(T) \times \text{volume} = \underbrace{c_p(T) \times \text{volume}}_{C_p} \times T + \text{const}, \quad (2.34)$$

alors que pour un gaz réel on aurait

$$H_{\text{gaz réel}} = h(T, p) \times \text{volume}.$$

On veillera à ne pas confondre le coefficient calorimétrique h avec la densité d'enthalpie $h(T)$ ou $h(T, p)$ ci-dessus. Pour éviter toute confusion, on n'emploiera la densité d'enthalpie que très rarement dans la suite de ce cours.

3.4. Transformation adiabatique

Une transformation adiabatique est une transformation qui s'effectue sans aucun échange de chaleur avec le milieu extérieur. Techniquement, une transformation rapide est généralement assimilable à une transformation adiabatique car les échanges de chaleur sont relativement lents et dans le cas d'un gaz, l'équilibre mécanique est atteint beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique. Une transformation adiabatique est donc rapide à l'échelle des temps de relaxation thermiques, mais lente devant les temps de relaxation mécaniques. Par définition,

$$\begin{aligned} \delta Q &= 0 \\ dU &= -p dV \\ dH &= V dp. \end{aligned}$$

Dans un diagramme de Clapeyron (V, p) ⁽³⁵⁾ on peut déterminer l'équation d'une transformation adiabatique quasi-statique réversible en utilisant par exemple les deux dernières relations ci-dessus,

$$\begin{aligned} dU &= -p dV = C_V dT \\ dH &= V dp = C_p dT \end{aligned}$$

soit en faisant le rapport,

$$-\frac{V dp}{p dV} = \gamma, \quad \text{ou} \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

que l'on intègre ($d(\gamma \ln V + \ln p) = 0$) en :

$$\text{Equation des adiabatiques : } pV^\gamma = \text{const}. \quad (2.35)$$

⁽³⁴⁾ On retrouve dans ce cas précis la relation plus générale $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$.

⁽³⁵⁾ Conventionnellement on place V en abscisse et p en ordonnée.

En utilisant l'équation d'état on a deux autres formulations équivalentes selon les coordonnées choisies (les constantes sont évidemment différentes),

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{const}.$$

L'équation des adiabatiques permet d'évaluer par exemple le travail échangé avec l'extérieur au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$,

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= - \int_1^2 p \, dV \\ &= - \int_1^2 pV^{\gamma} \frac{dV}{V^{\gamma}} \\ &= -pV^{\gamma} \int_1^2 \frac{dV}{V^{\gamma}} \\ &= -pV^{\gamma} \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \\ &= \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1}. \end{aligned}$$

Cette valeur doit également correspondre à la variation d'énergie interne,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1),$$

ce que l'on vérifie par $\frac{1}{\gamma-1} = C_V/nR$.

4. Gaz réels

Les gaz réels obéissent aux lois limite (loi de Boyle-Mariotte, loi de Joule-Gay-Lussac, ...) des gaz parfaits à faible pression, lorsque les interactions entre molécules sont négligeables. Quand cette approximation n'est plus justifiée, on modifie l'équation d'état des gaz parfaits par un développement limité appelé le développement du viriel (dû à Clausius). Il peut s'écrire comme un développement du produit pV en puissances de p ou bien en puissances de $1/V$ pour retrouver aisément la limite du gaz parfait. Pour une mole (dans ce cas le volume molaire est noté v_{mol}) on a par exemple

$$\begin{aligned} pv_{\text{mol}} &= RT(1 + A_p p + B_p p^2 + \dots) \\ pv_{\text{mol}} &= RT\left(1 + \frac{A_v}{v_{\text{mol}}} + \frac{B_v}{v_{\text{mol}}^2} + \dots\right). \end{aligned}$$

Les coefficients du viriel dépendent éventuellement de la température. Pour n moles, on utilise le fait que p et T sont des grandeurs intensives alors que V est extensive, on remplace donc v_{mol} par V/n .

D'autres équations d'état ont été proposées, notamment l'équation de van der Waals ⁽³⁶⁾, très célèbre, car elle décrit remarquablement les propriétés des gaz dans un large domaine de pressions. Dans cette équation, le volume est modifié en tenant compte du fait qu'un gaz n'est pas infiniment compressible et que dans la limite d'une pression infinie, il occuperait un volume fini b . On remplace donc v_{mol} par $v_{\text{mol}} - b$ (b est appelé le covolume (molaire)). De même la

⁽³⁶⁾ J.D. van der Waals, *The continuity of gaseous and liquid states*, Thèse Leiden 1873, A.W. Sijthoff Leiden.

pression est modifiée pour tenir compte des interactions moléculaires à grande distance (partie attractive des interactions dites de van der Waals) ce qui conduit à remplacer p par $p + a/v_{\text{mol}}^2$. On a donc pour une mole de gaz de van der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{v_{\text{mol}}^2}\right)(v_{\text{mol}} - b) = RT.$$

Pour n moles on obtient

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = nRT.$$

5. Exercices

Exercice 2.1 : Détente

Un cylindre isolé thermiquement et fermé à ses deux extrémités est divisé en deux parties par un piston sans frottement et bon conducteur de la chaleur. Initialement, le piston est maintenu au milieu du cylindre. Une partie contient un litre de gaz parfait à 300 K et 2 atm, l'autre un litre de gaz parfait à 300 K et 1 atm. On abandonne le piston (supposé parfait). Déterminer l'état final du système. On supposera la transformation isotherme.

Exercice 2.2 : Détente monotherme d'un gaz parfait

Calculer le travail fourni par la détente d'une mole de gaz parfait, initialement à la pression p_1 , jusqu'à une pression finale p_2 . On fera le calcul dans les trois cas suivants :

- la détente est quasi-statique,
- la pression externe passe subitement de p_1 à p_2 ,
- la pression externe passe brutalement de p_1 à $2p_2$, on laisse ensuite l'équilibre s'établir puis on détend brutalement le gaz de $2p_2$ à p_2 . (A.N. : $p_1 = 10$ atm, $p_2 = 3$ atm). Comparer les trois résultats, conclusion.

Exercice 2.3 : Transformations réversible et irréversible

Un corps de pompe cylindrique et horizontal, à parois diathermes, est fermé par un piston de masse négligeable coulissant sans frottement. A l'extérieur du cylindre la température est T_0 et la pression p_0 . A l'intérieur se trouve une certaine quantité de gaz sous pression $p_i > p_0$ occupant le volume V_i du cylindre. Le système est maintenu en équilibre au moyen d'une force \vec{F} appliquée sur le piston et perpendiculaire à celui-ci.

- On supprime brusquement la force \vec{F} et on attend que le gaz soit dans un état d'équilibre. Quel est alors le volume V_f du gaz ? Calculer le travail échangé par le gaz avec le milieu extérieur au cours de cette transformation sachant que l'équation d'état d'une mole de gaz est :

$$p(V - b) = RT$$

- Comment pourrait-on détendre réversiblement le gaz de l'état d'équilibre initial à l'état d'équilibre final précédent ? Quel serait alors le travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur ?
- Que se passe-t-il lorsque la pression p_i est très voisine de la pression extérieure p_0 ?

Exercice 2.4 : Coefficients thermoélastiques

• Pour un fluide obéissant à une équation d'état $f(p, V, T) = 0$, montrer les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

• Etablir pour un fluide quelconque dont les coordonnées thermodynamiques sont (p, V, T) une relation liant :

- le coefficient α de variation isobare de V en fonction de T ,
 - le coefficient β de variation isochore de p en fonction de T ,
 - le module de compressibilité isotherme χ_T .
- Montrer que pour tout fluide on a :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_p$$

- Calculer les coefficients thermoélastiques α , β et χ_T dans le cas d'un gaz parfait.

Exercice 2.5 : Equation d'état de l'azote

A une pression inférieure à 40 atmosphères, l'azote obéit à $\frac{1}{\chi_T} = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{2a}{V}\right)$ et $\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{a}{V}\right)$. En déduire l'équation d'état.

Exercice 2.6 : Equation d'état d'un gaz réel

L'expérience montre que, pour un gaz réel, les coefficients de dilatation et de compressibilité isotherme varient comme $\alpha = \frac{nR}{pV}$ et $\chi_T = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$ avec a constant. Déterminer l'équation d'état de ce gaz.

Exercice 2.7 : Equation d'état d'un gaz

Des mesures expérimentales ont montré que les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme de n moles de gaz peuvent s'exprimer sous la forme :

$$\alpha = \frac{R}{RT + bp} \quad \text{et} \quad \chi_T = \frac{RT}{p(RT + bp)}$$

Vérifier si les expressions de ces coefficients sont compatibles puis déterminer l'équation d'état de ce gaz.

Exercice 2.8 : Comportement de l'eau au voisinage de 4°C

Des mesures des coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme effectuées sur l'eau entre 0°C et 10°C et pour des pressions inférieures à 20 atm ont donné les résultats suivants :

$$\alpha = 2a(T - T_0) + b(P - P_0)$$

$$\chi_T(T_0, P) = \chi_0 = 5.10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

On donne : $a = 8,25.10^{-6} \text{ K}^{-2}$, $b = 0,07.10^{-11} \text{ Pa}^{-1}\text{K}^{-1}$, $T_0 = 4^\circ\text{C}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$.

- Déterminer la variation de χ_T avec la température.
- Déterminer l'équation d'état de l'eau sachant que pour $T_0 = 4^\circ\text{C}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$ on a $V_0 = 1 \text{ cm}^3$ par gramme de substance.
- Simplifier l'équation d'état en tenant compte des données numériques.
- Montrer qu'à une pression constante, le volume massique passe par un minimum pour une certaine température à déterminer.

Exercice 2.9 : Compression quasi-statique isotherme

Comparer le travail qu'il faut fournir pour comprimer de façon quasi-statique à température constante ($T = 300$ K) de 1 à 100 atm

- une mole de gaz parfait
- une mole de liquide de volume 0,02 l dont le coefficient de compressibilité isotherme est $\chi_T = 5 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$.

Un solide passe d'un état $A(p_0, T_0)$ à un état $C(2p_0, 3T_0)$

- au moyen d'une transformation ABC en passant par un état $B(p_0, 3T_0)$
- au moyen d'une transformation caractérisée par $p = p_0 + \alpha(T - T_0)$.

Ces deux transformations sont quasi-statiques. Calculer le travail W_{AC} en fonction de α et χ_T supposés constants dans les deux cas.

Exercice 2.10 : Comportement thermodynamique d'un fil d'acier

Un fil d'acier de longueur $L_0 = 1$ m et de diamètre $d = 1$ mm est suspendu verticalement à une potence. L'ensemble est placé dans un thermostat où la température est de 300 K. La tension du fil est accrue de 0 à 1000 N

- de façon quasi-statique
- brutalement.

Calculer dans les deux cas le travail échangé entre le système et le milieu extérieur. On donne le module d'Young : $\Upsilon = 2 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$.

Exercice 2.11 : Equation d'état d'un fil élastique

Déterminer l'équation d'état d'un fil élastique (dont les coordonnées thermodynamiques sont : la longueur du fil L , la température T et la force de tension exercée sur le fil F) dans un domaine où le coefficient de dilatation λ et le module d'élasticité (module d'Young) Υ peuvent être considérés comme constants.

$$\lambda = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \quad \Upsilon = \frac{L}{s} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$$

où s est la section du fil.

Exercice 2.12 : Coefficients calorimétriques

1) Exprimer les coefficients calorimétriques l , h , μ et λ en fonction des capacités calorifiques molaires C_p et C_V et des dérivées partielles : $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$.

2) Calculer, dans le cas du gaz parfait l , h , μ et λ en fonction des paramètres p et V et du rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ sachant que $C_p - C_V = R$.

3) En déduire la relation entre p et V au cours d'une transformation adiabatique quasi-statique du gaz

- si γ est indépendant de la température ($\gamma = \gamma_0$)
- si γ est une fonction linéaire de la température ($\gamma = gT + \gamma_0$).

4) Un récipient, fermé par un piston mobile, renferme 2 g d'hélium (considéré comme un gaz parfait monoatomique) dans les conditions (p_1, V_1) . On opère une compression adiabatique de façon quasi-statique qui amène le gaz dans les conditions (p_2, V_2) . On donne $p_1 = 1$ atm, $V_1 = 10$ l, $p_2 = 3$ atm. Déterminer le volume final V_2 et le travail reçu par le gaz. En déduire l'élévation de température du gaz.

5) Par quelle expression doit-on remplacer $pV^\gamma = \text{const}$ pour une transformation adiabatique quasi-statique d'un gaz qui obéit à l'équation d'état de Van der Waals et dont la chaleur spécifique C_V ne dépend pas de la température ? On donne $l = p + \frac{a}{V^2}$.

Exercice 2.13 : Cycle de Lenoir

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $p_0 = 2$ atm, $V_0 = 14$ l. On fait subir successivement à ce gaz :

- une détente isobare qui double son volume

- une compression isotherme qui le ramène à son volume initial
 - un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial (p_0, V_0) .
- a) A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte. Représenter le cycle de transformations que l'on suppose quasi-statiques dans le diagramme de Clapeyron (p, V) .
- b) Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés par le système au cours du cycle.

Exercice 2.14 : *Transformations adiabatique, isotherme, isochore et isobare*

Un gaz parfait subit une transformation d'équation $pV^K = A$ (où A et K sont des constantes). Montrer que la quantité de chaleur échangée est de la forme :

$$Q = nC\Delta T$$

- Exprimer C en fonction de C_V , K et γ .
- Envisager les cas particuliers $K = \gamma$, $K = 0$, $K = 1$, $K \rightarrow \infty$ (on supposera que C_V et C_p sont sensiblement constants).

Exercice 2.15 : *Détente, variations d'énergie interne*

Un piston adiabatique, mobile sans frottement, sépare en deux compartiments A et B un cylindre à parois adiabatiques. Dans l'état initial, A et B contiennent chacun une mole d'un même gaz parfait dans le même état (p_0, V_0, T_0) . On chauffe le compartiment A à l'aide d'une résistance électrique de façon réversible jusqu'à ce que $p_A = 3p_0$.

- 1) Calculer p_B , V_B , T_B , V_A et T_A .
- 2) Déterminer ΔU_A , ΔU_B et Q (chaleur fournie par la résistance).
- 3) Tracer le diagramme de Clapeyron pour les deux transformations.

Exercice 2.16 : *Bilan d'énergie interne*

On considère un récipient vide de volume $V_1 = 2$ l, fermé par des parois adiabatiques. On perce un trou, de façon que l'air ambiant considéré comme un gaz parfait ($T_0 = 300$ K, $p_0 = 1$ atm) y pénètre. Soit T_1 la température de l'air du récipient au moment où sa pression est égale à la pression extérieure p_0 .

- Calculer T_1 .
- Calculer la variation d'énergie interne de l'air qui a pénétré dans le récipient.

Chapitre 3

Entropie et deuxième principe de la thermodynamique

1. Interprétation microscopique, réversibilité, irréversibilité

1.1. Energie interne, travail et chaleur

Bien qu'il n'existe pas actuellement de théorie microscopique de la chaleur ou des frottements par exemple, nous allons essayer d'illustrer ici en quoi consistent des échanges de travail ou de chaleur dans un cas simple.

A l'échelle microscopique on utilise la mécanique quantique pour la description dynamique d'un système. Un système physique est en dernier ressort constitué de niveaux d'énergie ε_j avec des populations n_j , par exemple les états électroniques d'un atome ou d'un solide sur lesquels sont placés des électrons. Rappelons que le nombre total $N = \sum_j n_j$ est absolument considérable. L'énergie totale du système (son énergie interne) est donnée par

$$U = \sum_j n_j \varepsilon_j. \quad (3.1)$$

Une transformation infinitésimale du système s'accompagnant d'échanges d'énergie avec l'extérieur peut résulter d'un déplacement des niveaux et/ou de variations de leurs populations. On a donc

$$dU = \sum_j n_j d\varepsilon_j + \sum_j \varepsilon_j dn_j.$$

Le premier terme représente un échange de travail. L'application d'un champ magnétique à un atome par exemple modifie les niveaux d'énergie des états électroniques par un terme de la forme $\mathbf{s} \cdot \mathbf{B}$ (effet Zeeman) dû au couplage entre le moment magnétique électronique, proportionnel à

son spin, et le champ magnétique extérieur. Le second terme s'interprète de même comme un échange de chaleur avec l'environnement,

$$dU = \underbrace{\sum_j n_j d\varepsilon_j}_{\delta W} + \underbrace{\sum_j \varepsilon_j dn_j}_{\delta Q}. \quad (3.2)$$

1.2. Populations des niveaux à l'équilibre

Considérons le système précédent, constitué de k niveaux d'énergie, $1, 2, \dots, k$, d'énergies $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k$ et de populations n_1, n_2, \dots, n_k . Le nombre total de "particules" (chaque état dans ce contexte est peuplé par des "particules") et l'énergie totale valent

$$N = \sum_{j=1}^k n_j$$

$$U = \sum_{j=1}^k n_j \varepsilon_j.$$

Considérons le nombre total de particules fixé et l'énergie imposée par un contact avec un thermostat à température donnée. Pour atteindre ces valeurs de N et de U , il y a

$$w = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \quad (3.3)$$

réalisations microscopiques possibles, en supposant indiscernables les particules. On ne distingue pas entre elles les particules d'un même niveau d'énergie. La distribution la plus probable (le macroétat) est celle pour laquelle w prend une valeur maximale, $dw = 0$ ou encore $d \ln w = 0$, en tenant compte des contraintes que le nombre total de particules soit fixé, $dN = 0$ et que les niveaux d'énergie soient fixés, $d\varepsilon_j = 0$, de même que l'énergie totale, $dU = 0$,

$$\sum_j dn_j = 0$$

$$\sum_j \varepsilon_j dn_j = 0.$$

On exprime

$$d \ln w = - \sum_j d \ln(n_j!) = 0,$$

soit, avec $d \ln(n!) = d(n \ln n - n) = \ln n \, dn$ (on utilise la formule de Stirling),

$$\sum_j \ln n_j \, dn_j = 0.$$

Pour assurer que cette dernière relation soit satisfaite avec les deux contraintes précédentes, on introduit deux multiplicateurs de Lagrange α et β pour former une combinaison linéaire identiquement nulle,

$$0 = \sum_j \ln n_j \, dn_j + \alpha \sum_j dn_j + \beta \sum_j \varepsilon_j \, dn_j. \quad (3.4)$$

On en déduit $\ln n_j = -\alpha - \beta \varepsilon_j$, soit $n_j = \text{const} \times e^{-\beta \varepsilon_j}$. La constante est imposée par la contrainte de normation $N = \sum_j n_j$, soit $\text{const} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \text{const} \times Z = N$, ou encore $\text{const} = N Z^{-1}$

$$\begin{aligned} n_j &= N Z^{-1} e^{-\beta \varepsilon_j}, \\ Z &= \text{fonction de partition} = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Cette distribution la plus probable est celle qui est observée à l'équilibre dans la limite thermodynamique, c'est la distribution de Maxwell-Boltzmann ⁽³⁷⁾.

Il reste à identifier le second multiplicateur de Lagrange, β . On peut pour cela exprimer l'énergie totale

$$\begin{aligned} U &= \sum_j n_j \varepsilon_j = N Z^{-1} \sum_j \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j} \\ &= N Z^{-1} \left(-\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \end{aligned}$$

Le système le plus simple dont on connait l'énergie totale est le gaz parfait monoatomique, $U = \frac{3}{2} N k_B T$. Dans ce cas, les interactions entre molécules étant négligées, les valeurs de l'énergie sont simplement données par le terme cinétique $\varepsilon = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}$ et la fonction de partition est donnée par des intégrales gaussiennes ⁽³⁹⁾,

$$Z = V \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta |\mathbf{p}|^2 / 2m} = V (2m\pi/\beta)^{3/2}.$$

On en déduit l'énergie interne

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta^{-3/2} = N \frac{3}{2\beta},$$

soit par identification,

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (3.7)$$

⁽³⁷⁾ Si les valeurs de l'énergie ne sont pas discrètes, mais peuvent prendre des valeurs continues, par exemple $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + V(\mathbf{r})$, la fonction de partition est donnée par une intégrale sur toutes les composantes ⁽³⁷⁾ de \mathbf{r} et de \mathbf{p} ,

$$\begin{aligned} Z &= \int d^3p \int d^3r e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})} \\ &= \int dp_x \int dp_y \int dp_z \int dx \int dy \int dz e^{-\beta |\mathbf{p}|^2 / 2m} e^{-\beta V(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

⁽³⁹⁾ On rappelle que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2 / 2m} dp_x = (2\pi m/\beta)^{1/2}$.

1.3. Fonction entropie

Nous sommes maintenant en mesure de définir une nouvelle fonction d'état, l'entropie, introduite par Clausius et qui est appelée à jouer un rôle central en thermodynamique. Revenons à l'expression de la chaleur échangée au cours d'un processus infinitésimal qui voit varier les populations des niveaux d'énergie accessibles, ainsi que les valeurs de ces niveaux d'énergie,

$$\begin{aligned}\delta Q &= \sum_j \varepsilon_j \, dn_j \\ &= dU - \sum_j n_j \, d\varepsilon_j.\end{aligned}$$

On le sait, cette quantité n'est pas une fonction d'état. On peut en revanche former la quantité

$$\beta \delta Q = d(\beta U) - \sum_j n_j \, d(\beta \varepsilon_j)$$

où le deuxième terme s'arrange comme

$$\begin{aligned}- \sum_j n_j \, d(\beta \varepsilon_j) &= -NZ^{-1} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \, d(\beta \varepsilon_j) \\ &= NZ^{-1} dZ\end{aligned}$$

ce qui conduit à une différentielle exacte

$$\begin{aligned}\beta \delta Q &= d(\beta U) + NZ^{-1} dZ \\ &= d(\beta U + N \ln Z).\end{aligned}\tag{3.8}$$

On peut donc définir pour un état d'équilibre une nouvelle fonction d'état, l'entropie S , dont la différentielle s'exprime, pour une transformation infinitésimale, par⁽⁴⁰⁾

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q = d(U/T + Nk_B \ln Z).\tag{3.9}$$

On dit que $1/T$ est le facteur intégrant qui permet de définir une différentielle exacte à partir de δQ .

1.4. Réversibilité et irréversibilité, première approche

Le cas considéré précédemment concernait une transformation *quasi-statique infinitésimale*. *Infinitésimale*, car on a supposé que les modifications par rapport à l'état d'équilibre initial étaient "élémentaires" (utilisation des différentielles) et *quasi-statique*, puisque l'état infiniment voisin est aussi état d'équilibre. La transformation précédente est de plus *réversible*, c'est-à-dire qu'on peut effectuer la transformation inverse en modifiant les paramètres externes pour revenir à l'état initial. Dans l'exemple de l'effet Zeeman où l'on a appliqué un champ magnétique infinitésimal $d\mathbf{B}$ qui a modifié les positions des niveaux d'énergie, on peut le supprimer pour revenir à la situation de départ. Cette réversibilité n'est pas systématique, notamment dans le cas de transformations brutales (ou rapides devant les temps de relaxation du problème).

En mécanique quantique, si un système est dans un état initial $|i\rangle$, sous l'effet d'une perturbation externe il peut évoluer de manière générale vers un état final $|f\rangle$ avec une probabilité $P_{fi} = |\langle f | \psi(t) \rangle|^2$ que la mécanique quantique permet de calculer. Cette probabilité obéit à

⁽⁴⁰⁾ On absorbe la constante de Boltzmann en posant $dS = k_B \beta \delta Q$.

une contrainte de normation $\sum_f P_{fi} = 1$. Si l'on "inverse" la perturbation, le système pourra éventuellement revenir à l'état $|i\rangle$, mais avec une probabilité $P_{if} = P_{fi} < 1$, ce qui signifie que la transformation n'est pas réversible. Les causes d'*irréversibilité* sont nombreuses. Pour qu'une transformation soit réversible, il faut déjà qu'elle soit quasi-statique pour qu'on puisse à tout instant définir la transformation infinitésimale opposée. Elle doit donc être suffisamment lente pour que l'équilibre puisse s'établir à tout instant. En général, l'équilibre mécanique s'établit plus rapidement que l'équilibre thermique (les échanges thermiques étant lents, on considère en général qu'une transformation rapide est adiabatique). Une transformation quasi-statique finie est donc caractérisée par une échelle de temps grande devant les temps de relaxation thermiques. Ces conditions étant supposées satisfaites, il se peut qu'il y ait des frottements. Les frottements s'accompagnent toujours de dissipation de chaleur (le travail des forces de frottement est négatif), mais un frottement visqueux, $\mathbf{f} = -\alpha \mathbf{v}$, n'est pas nécessairement source d'irréversibilité, puisque dans la limite d'une transformation infiniment lente, le frottement tend vers une même limite nulle pour une transformation infinitésimale et sa transformation inverse. Ce n'est pas le cas d'un frottement solide, $\mathbf{f} = -a \mathbf{v}/|\mathbf{v}|$, pour lequel les deux limites sont distinctes ($\pm a$) et ne permettent donc pas d'inverser la transformation⁽⁴¹⁾. Nous reviendrons sur cette question un peu plus tard.

D'autres phénomènes bien plus évidents sont sources d'irréversibilité. L'expérience nous montre que s'il y a des échanges de chaleur entre corps chauds et froids, des échanges de matière entre des zones denses et des zones diluées, ceux-ci se produisent toujours spontanément dans le même sens et sont donc irréversibles.

2. Le second principe

Nous avons défini l'entropie pour une transformation infinitésimale réversible,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{réversible.} \quad (3.10)$$

Le second principe répond à la question difficile du sens de l'évolution des systèmes complexes dans la nature. C'est la signification même de mot entropie introduit par Clausius (ce mot vient de *trope* pour direction et est construit de manière similaire au mot énergie). Le second principe de la thermodynamique stipule que pour une transformation quelconque

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.11)$$

L'entropie étant par ailleurs une fonction d'état, sa variation entre les états d'équilibre 1 et 2 est indépendante du chemin suivi entre ces états et notamment, dans le cas d'un chemin réversible entre ces deux mêmes états, on a

$$S_2 - S_1 = \Delta S_{\text{rév.}} = \oint_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.12)$$

où le symbole \oint signifie que l'intégration est effectuée le long d'un chemin réversible.

Cet énoncé est en accord avec l'interprétation microscopique précédente et avec l'analyse du premier chapitre. Nous avons en effet montré qu'un système fermé quelconque a naturellement tendance à évoluer vers un état d'équilibre, identifié comme étant un état extraordinairement probable étant donné qu'un jeu de contraintes a été fixé. Par exemple un gaz initialement contraint dans l'un des compartiments d'une enceinte est à l'équilibre. Lorsque l'on supprime soudain la paroi qui le sépare du reste de l'enceinte vide, il n'est plus en situation d'équilibre

⁽⁴¹⁾ En tout cas, en présence de frottement solide, la transformation infinitésimale et sa transformation inverse s'accompagnent toutes deux de dissipation de chaleur

pour ce nouveau jeu de contraintes externes, à savoir que le nombre de particules total n'a pas changé, mais le volume accessible est plus grand. Le gaz évoluera alors spontanément vers un macroétat qui réalise l'homogénéisation de densité et un tel macroétat a une probabilité d'occurrence extraordinairement grande par rapport à tout autre macroétat inhomogène, puisqu'il peut être réalisé par la très grande majorité des microétats. Cette évolution est régie par le second principe, équivalent au *principe de l'accroissement de l'entropie*. L'évolution naturelle d'un système se fait dans un sens tel que l'entropie ne puisse que croître. Pour satisfaire ces deux approches, il doit donc y avoir une relation entre l'entropie et le nombre de microétats w (encore appelé dégénérescence ou poids statistique du macroétat). Par ailleurs, le poids w est une quantité qui croît exponentiellement avec la taille du système, puisque si deux sous-systèmes ont des dégénérescences w_1 et w_2 , la dégénérescence du système complet vaut

$$w = w_1 w_2.$$

Pour former une quantité extensive satisfaisant à

$$S = S_1 + S_2$$

il faut donc imaginer une relation entre S et $\ln w$. On a en effet

$$\begin{aligned} \ln w &= N \ln N - N - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j \\ &= N \ln N - N Z^{-1} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} (\ln(N Z^{-1}) - \beta \varepsilon_j) \\ &= N \ln N - N Z^{-1} \ln(N Z^{-1}) \underbrace{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}_Z + N Z^{-1} \underbrace{\sum_j \beta \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}}_{\beta U} \\ &= N \ln Z + \beta U \end{aligned}$$

On voit que la relation cherchée est simplement

$$S = k_B \ln w. \quad (3.13)$$

3. Applications du second principe

3.1. Retour sur les coefficients calorimétriques

Les coefficients calorimétriques s'expriment à partir de l'entropie. En effet, pour une transformation infinitésimale réversible,

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} \delta Q_R \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV \end{aligned}$$

par exemple entraîne d'une part les définitions

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ l &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (3.14)$$

et d'autre part, en utilisant le fait que dS est une différentielle exacte, l'égalité de Schwarz donne la contrainte

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T} \right)_V$$

soit encore en développant les dérivées,

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T^2}.$$

La même analyse pour l'énergie interne conduit aux expressions

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q_R - p dV \\ &= C_V dT + (l - p) dV \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial(l - p)}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

En combinant les deux expressions impliquant l , les dérivées de C_V disparaissent et il vient

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (3.15)$$

Cette expression donne l dès lors que l'on connaît l'équation d'état. Appliquée au gaz parfait elle redonne le résultat déjà connu $l = p$. Pour le gaz de van der Waals par exemple on obtient facilement $l = nRT/(V - b) = p + a/V^2$. En réintroduisant cette expression dans la dérivée de C_V , on obtient aussi

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V. \quad (3.16)$$

Nous introduirons au chapitre suivant de nouvelles fonctions d'état permettant d'autres calculs analogues avec les autres coefficients.

3.2. Gaz parfait

3.2.1. A partir de la fonction de partition

L'approche microscopique nous a conduit aux expressions en fonction de la fonction de partition

$$\begin{aligned} U &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ S &= \beta k_B U + N k_B \ln Z \\ &= N k_B \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right). \end{aligned}$$

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, on a de plus

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} N k_B T, \\ Z &= (2m\pi/\beta)^{3/2} V, \end{aligned}$$

on a donc en effectuant le calcul de S ,

$$S(T, V) = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V \right) + \text{const.} \quad (3.17)$$

On prend souvent un état de référence (T_0, V_0) tel que

$$S(T, V) = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right) + S(T_0, V_0). \quad (3.18)$$

Tableau 3.1 Approche microscopique (canonique).

Dénomination	Définition	Cas du gaz parfait
Fonction de partition	$Z = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}$	$Z = (2m\pi/\beta)^{3/2} V$
Energie interne	$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$	$U = \frac{3}{2} Nk_B T$
Entropie	$S = Nk_B \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$	$S = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V \right) + \text{const}$

3.2.2. Approche macroscopique

On peut calculer les coefficients calorimétriques à l'aide de l'équation d'état, par exemple $l = p$, et utiliser le fait que pour le gaz parfait monoatomique $C_V = \frac{3}{2}nR$ pour écrire

$$dS = \frac{3}{2}nR \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV.$$

On transforme le deuxième terme en $nR \frac{dV}{V}$ pour obtenir une différentielle exacte

$$dS = \frac{3}{2}nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

qui donne l'expression précédente par intégration,

$$S(T, V) = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V + \text{const.} \quad (3.19)$$

3.3. Cycles

Le développement de la thermodynamique est intimement lié à celui des moteurs (Carnot) constitués d'une répétition d'un grand nombre de cycles subis par un gaz. L'application des deux premiers principes permet de décrire l'essentiel des propriétés intéressantes des cycles en thermodynamique.

Pour l'obtention d'un cycle moteur, on se place dans la perspective d'un fluide qui subit une multitude de transformations cycliques dont le bilan résulte en une production nette de travail pour l'environnement, $W < 0$, en ayant échangé avec deux sources par exemple des quantités de chaleur $Q_c > 0$ reçue depuis une source chaude et $Q_f < 0$ cédée à une source froide ⁽⁴²⁾. Au

⁽⁴²⁾ L'application du premier principe aux transformations cycliques permet de montrer par exemple qu'il est impossible de construire un appareil qui au cours d'un cycle aurait pour seul effet de transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud (Clausius) ou encore qu'il est impossible de construire un appareil qui aurait pour effet d'extraire de la chaleur d'un réservoir pour la transformer intégralement en travail (Kelvin). Pour l'obtention d'un cycle moteur il faut donc au moins deux sources de chaleur.

cours du cycle les variations d'énergie interne et d'entropie pour le fluide sont nulles, puisque ce sont des fonctions d'état,

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 = W + Q_c + Q_f \\ \Delta S &= 0.\end{aligned}\tag{3.20}$$

Si le cycle est de plus réversible,

$$0 = \Delta S = \oint \frac{\delta Q_R}{T} \quad \text{réversible},\tag{3.21}$$

et s'il est irréversible,

$$0 = \Delta S > \oint \frac{\delta Q_{\text{Irr}}}{T} \quad \text{irréversible}.\tag{3.22}$$

On écrit souvent la propriété générale (l'égalité se rapportant au cas réversible),

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.\tag{3.23}$$

Considérons à titre d'exemple le cas d'un cycle réversible de Carnot, constitué de deux transformations adiabatiques et de deux transformations isothermes. On définit le rendement,

$$\eta = -\frac{W}{Q_c}\tag{3.24}$$

où le signe $-$ tient compte de ce que $W < 0$ pour un cycle moteur qui fournit du travail à l'extérieur et $Q_c > 0$ représente le coût énergétique pour l'environnement (l'utilisateur). En utilisant $-W = Q_c - |Q_f|$, on obtient

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}.$$

Par définition, il n'y a aucun échange de chaleur pendant les adiabatiques. Sur les isothermes, la température est constante et est égale à celle de la source de chaleur, donc

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 = \oint_c \frac{\delta Q_c}{T_c} + \oint_f \frac{\delta Q_f}{T_f} \\ &= \frac{1}{T_c} \oint_c \delta Q_c + \frac{1}{T_f} \oint_f \delta Q_f. \\ &= \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}\end{aligned}$$

On en déduit le rendement maximal d'un cycle réversible fonctionnant entre deux sources de chaleur de températures données,

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

Toute irréversibilité produirait une dissipation de chaleur, perdue pour une éventuelle utilisation sous forme de travail.

3.4. Entropie d'Univers et réversibilité

En combinant le premier principe et la définition de l'entropie pour une transformation infinitésimale réversible, $\delta Q_R = T dS$, on obtient l'expression très importante (ici écrite avec l'expression du travail mécanique)

$$dU = T dS - p dV \quad (3.25)$$

mais qui prend la forme plus générale $dU = T dS + \delta W$. La notation δQ_R fait référence au fait que l'échange de chaleur est évalué pour une transformation réversible.

Pour une transformation irréversible (entre les mêmes états d'équilibre initial et final), on a $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ou encore $\delta Q \leq T dS$ et dans les deux cas, dS est identique, puisqu'il s'agit d'une fonction d'état ⁽⁴³⁾. On écrit souvent la variation d'entropie pour une transformation quelconque sous la forme

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma \quad \text{irréversible} \quad (3.26)$$

où $\delta\sigma$ est appelée création d'entropie ou source d'entropie et permet de satisfaire au principe d'accroissement d'entropie. Ce n'est pas une différentielle exacte, puisque δQ n'en est pas une non plus. La création d'entropie est nulle dans le cas réversible.

L'égalité $dU = T dS - p dV$ établie pour une transformation infinitésimale réversible peut être généralisée aux transformations irréversibles, puisque U (et toutes les autres grandeurs qui y figurent) est une fonction d'état. On peut donc exprimer le premier principe sous la forme

$$dU = T dS - p dV \quad \text{cas général} \quad (3.27)$$

pour une transformation infinitésimale arbitraire entre deux états d'équilibre.

Cela conduit à une remarque concernant le travail échangé avec l'extérieur lors d'une transformation irréversible. Dans ce cas, l'égalité ci-dessus est valable, de même que l'expression générale $dU = \delta Q_{\text{irr.}} + \delta W_{\text{irr.}}$ avec $\delta W_{\text{irr.}} = -p_{\text{ext}} dV$. On peut donc écrire

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q_{\text{irr.}} + \delta W_{\text{irr.}} \\ &= T(dS - \delta\sigma) - p_{\text{ext}} dV \\ &= T(dS - \delta\sigma) - p dV + T\delta\sigma \\ &= T dS - p dV. \end{aligned}$$

On constate que la différence entre pression externe et pression interne qui règne dans le fluide peut être vue comme une contribution de la production d'entropie due à l'irréversibilité. Cela amène à se poser la question de l'existence de transformations quasi-statiques (donc infiniment lentes, tout au moins à l'échelle des temps de relaxation du système) et irréversibles. Supposons le cas classique du récipient fermé par un piston qu'on met en mouvement infiniment lentement pour comprimer un gaz. S'il n'y a aucun frottement, la transformation est réversible. S'il y a des frottements visqueux, elle l'est aussi lorsqu'elle est quasi-statique, car les forces de frottement sont proportionnelles à la vitesse et à la limite d'une transformation à vitesse nulle il n'y a plus de frottement pour dissiper de la chaleur. En revanche, dans le cas de frottements solides (c'est-à-dire une force constante opposée au mouvement qui apparaît dès la mise en mouvement, même à la limite infinitésimale), la force de frottement intégrée sur toutes les surfaces de contact piston cylindre produit une pression équivalente F/s qui vient s'ajouter à la pression interne pour équilibrer la pression externe, $p_{\text{ext}} = p + F/s$. On peut encore exprimer la variation de volume consécutive au déplacement dx du piston de section s , $dV = -s dx$, soit en remplaçant

⁽⁴³⁾ La transformation irréversible considérée ici est bien entendu supposée avoir lieu entre les mêmes points extrêmes que la transformation réversible précédente.

dans $-p_{\text{ext}} dV = -p dV + T d\sigma$, on obtient la contribution du frottement solide à la production d'entropie,

$$F dx = T d\sigma$$

qui n'est rien d'autre que le travail de la force de frottement, qui s'est dissipé sous forme de chaleur. Cette question rejoint le problème du *travail maximum utile* ou *exergie*. Il s'agit du travail maximum que l'on peut extraire d'un système subissant une transformation donnée. D'après ce qui vient d'être mentionné, il est clair que le travail maximum utile est obtenu lorsque la transformation considérée est réversible.

Il n'est pas facile en général de déterminer la production d'entropie. Pour caractériser l'éventuelle réversibilité d'une transformation, on introduit l'entropie d'Univers, S_U . *L'Univers (qui en thermodynamique se réduit en général à deux choses, le système et l'environnement), étant assimilé à un système fermé en équilibre, en vertu du principe d'accroissement de l'entropie, ne peut évoluer entre des états d'équilibre que dans un sens tel que son entropie augmente*⁽⁴⁴⁾. En termes plus rigoureux, on devrait dire que la probabilité pour qu'il évolue vers un état d'entropie maximale, étant donné un jeu de contraintes, est considérablement plus importante que toute autre évolution. Et comme on l'a déjà souligné plusieurs fois dans ce cours, une probabilité qui domine considérablement en thermodynamique est une probabilité virtuellement égale à 1.

On distingue ainsi deux types de transformations, les transformations réversibles pour lesquelles

$$\begin{aligned}\Delta S_U &= \oint \frac{\delta Q}{T_S} + \oint \frac{\delta Q}{T} \\ &= \frac{-Q}{T_S} + \oint \frac{\delta Q}{T} \\ &= 0.\end{aligned}$$

Le premier terme représente la variation d'entropie de la source de chaleur, à température T_S , qui cède la quantité de chaleur $Q_S = -Q = -\oint \delta Q$ au système (elle est comptée négativement car il faut prendre une convention récepteur pour la source pour évaluer son entropie). Le second terme est la variation d'entropie du système au cours de l'échange de chaleur. On constate que pour avoir $\Delta S_U = 0$, il est nécessaire de pouvoir sortir $\frac{1}{T}$ de la seconde intégrale, ce qui signifie qu'un échange de chaleur au cours d'une transformation finie ne peut être réversible que s'il est isotherme.

Pour une transformation irréversible,

$$\begin{aligned}\Delta S_U &= \int \frac{\delta Q}{T_S} + \int \frac{\delta Q}{T} \\ &= \frac{-Q}{T_S} + \int \frac{\delta Q}{T} \\ &> 0.\end{aligned}$$

La première intégrale est évaluée en écrivant que pour l'environnement, la variation d'entropie est la même (puisque S est une fonction d'état) que celle que l'on obtiendrait au cours d'une transformation réversible entre les deux mêmes états d'équilibre. Pour évaluer le second terme,

⁽⁴⁴⁾ On peut noter à ce propos un paradoxe apparent concernant l'Univers réel. Il est clair que l'Univers présente des structures organisées (galaxies, amas de galaxies, super-amas,...) qui semblent en contradiction avec le principe d'accroissement de l'entropie qui conduirait à une évolution vers un état homogène. En fait les modèles cosmologiques suggèrent que l'Univers est soumis à des conditions aux limites qui dépendent du temps. Il ne peut donc pas être en équilibre statique.

il faut aussi considérer une transformation réversible entre les deux mêmes états d'équilibre, par exemple si les températures des deux états sont différentes, une infinité de transformations isothermes à températures infiniment voisines. Pour cette transformation, le calcul de variation d'entropie est possible et est égal à la quantité cherchée.

On note que la variation d'entropie d'une partie de l'Univers peut tout de même être négative, mais l'entropie totale en revanche ne peut pas décroître. Une conséquence assez intéressante concerne l'apparition de structures organisées dans un système. Pour un jeu de contraintes thermodynamiques données, un système isolé ne peut voir son entropie que croître, c'est-à-dire que le système tend vers une homogénéisation, ou vers un certain "désordre". S'il apparaît des structures organisées (par exemple des galaxies, des systèmes planétaires, voire de la vie !) cela ne peut s'accompagner pour cette partie du système que d'une diminution d'entropie. Pour satisfaire au second principe, cette partie du système doit donc fournir à son environnement de l'énergie, par exemple sous forme de rayonnement (et donc de photons), ce qui a pour effet d'accroître considérablement l'entropie de l'environnement. Ainsi, pour que des structures organisées apparaissent quelque part, il faut que cette région dispose d'énergie d'une part pour créer ces structures, d'autre part pour rayonner vers l'extérieur.

3.5. Introduction de l'enthalpie libre

On vient de mettre en évidence une propriété très importante qui permet de prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système en fonction des contraintes imposées. Le cas le plus fréquent est celui où l'on impose une température fixée par un thermostat, T_{th} , et une pression, p_{man} , fixée par un manomètre. La quantité de chaleur maximale que peut recevoir le système serait atteinte comme on l'a vu dans le cas d'une transformation isotherme réversible, c'est-à-dire

$$Q_{\text{max}} = T_{\text{th}} \Delta S.$$

De même le travail maximum que le système peut recevoir de l'extérieur est donné par une transformation isobare réversible,

$$W_{\text{max}} = -p_{\text{man}} \Delta V.$$

On en déduit que pour une transformation arbitraire à pression et température imposées, on a toujours les inégalités suivantes

$$\begin{aligned} Q &\leq T_{\text{th}} \Delta S \\ W &\leq -p_{\text{man}} \Delta V \end{aligned}$$

qui entraînent donc

$$\Delta U \leq T_{\text{th}} \Delta S - p_{\text{man}} \Delta V.$$

Cette condition revient à exiger que lors d'une transformation à température et pression fixées, une certaine fonction ou potentiel, que l'on appellera l'enthalpie libre de Gibbs,

$$G = U + pV - TS,$$

vérifie

$$\Delta G \leq 0.$$

Cela signifie que le système évolue spontanément de sorte que G soit minimale.

4. Exercices

Exercice 3.1 : *Energie interne et entropie pour un gaz parfait, un gaz de Clausius et un gaz de Van der Waals*

Calculer la chaleur spécifique C_V , l'énergie interne $U(T, V)$ et l'entropie $S(T, V)$

- pour une mole de gaz parfait
- pour un mole de gaz de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

- pour une mole de gaz de Clausius :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

On utilisera la condition $C_V \rightarrow C_0$ quand $V \rightarrow \infty$.

Exercice 3.2 : *Détente de Joule pour des gaz réels*

1. Calculer la chaleur spécifique C_V et l'énergie interne $U(T, V)$
 - pour une mole de gaz parfait
 - pour un mole de gaz de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

- pour une mole de gaz de Clausius :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

On utilisera la condition $C_V \rightarrow C_0$ quand $V \rightarrow \infty$. 2. Evaluer la variation de température ΔT au cours d'une détente de Joule $V_1 \rightarrow V_2$: on pose $V_2 = KV_1$, A.N. $K = 2$, $V_1 = 25$ l, $T_1 = 300$ K, $C_0 = 295 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $a = 100 \text{ m}^3$.

Exercice 3.3 : *Etude thermodynamique d'un gaz parfait*

On considère une succession de transformations **réversibles** appliquées à un gaz parfait.

- On comprime de façon isotherme ($T_0 = 273$ K) un gaz parfait diatomique ($\gamma = 7/5$) de la pression $P_0 = 1$ atm (point 0) à la pression $P_1 = 20$ atm (point 1). Le gaz est ensuite détendu adiabatiquement jusqu'à la pression $P_2 = P_0$ (point 2). Calculer la température finale T_2 après cette double opération.

Représenter les deux transformations dans un diagramme de Clapeyron (P, V).

- Pour une mole de gaz parfait, établir l'expression de l'entropie en fonction des variables T et P . Retrouver à l'aide de cette expression de l'entropie la température T_2 atteinte après la détente adiabatique.

- On réitère les deux opérations décrites à la première question en partant cette fois du point 2. Calculer la nouvelle température finale T_4 du gaz.

Quel est l'intérêt de cette succession de transformations ?

- Calculer en fonction de R , P_0 et P_1 la différence d'entropie $S_4 - S_0$ entre l'état initial du gaz et l'état obtenu après la deuxième double transformation.

- Etablir les formules générales donnant T_{2n} et $S_{2n} - S_0$ obtenues après n doubles transformations.

Schématiser les trois premières doubles opérations sur un diagramme de Clapeyron.

Exercice 3.4 : *Calculs de variations d'entropie*

Un gaz parfait décrit une transformation réversible de (i) à (f).

Calculer et comparer les variations d'entropie du gaz pour trois parcours différents :

- isochore suivie d'une isobare,
- isotherme suivie d'une isobare,
- adiabatique suivie d'une isobare.

Exercice 3.5 : *Entropie d'un gaz parfait, équation des adiabatiques*

On considère une mole de gaz parfait dont l'énergie interne molaire est donnée par $u = \frac{3}{2}RT$.

- Donner les expressions des dérivées partielles

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u$$

de l'entropie molaire s en fonction de u et du volume molaire v .

- Dédurre des résultats précédents la relation donnant l'entropie molaire s en fonction de u et v .
- Avec l'expression de s obtenue précédemment, établir l'équation des adiabatiques réversibles en fonction de la pression P et de v .
- Établir l'équation des adiabatiques réversibles du gaz parfait en fonction de T et v en utilisant seulement l'expression du premier principe de la thermodynamique et l'expression de u donnée plus haut.
- Partant de l'équation des adiabatiques en P et v , déterminer la relation donnant le coefficient de compressibilité adiabatique χ_s du gaz parfait.

Exercice 3.6 : *Gaz de Van der Waals*

Soit un gaz de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

avec $a = 0,14$ et $b = 3,2 \cdot 10^{-5}$ (MKSA).

- 1) $\delta Q = C_V dT + \ell dV$. Exprimer ℓ en fonction de p et de V et montrer que C_V ne dépend pas de V .
- 2) Donner l'expression de l'énergie interne $U(T, V)$ et de l'entropie $S(T, V)$.
- 3) On fait subir à une mole de ce gaz une détente de Joule – Gay Lussac de l'état $(p_1, V_1 = 2,232 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3, T_1 = 273 \text{ K})$ à l'état $(p_2, V_2 = 10V_1, T_2)$. Calculer la température T_2 sachant que $C_V = \frac{5}{2}R$.

Exercice 3.7 : *Cycle*

Un récipient contient 600 cm^3 d'hélium gazeux à 2 K sous une pression de $1/36 \text{ atm}$. Cet état sera choisi comme zéro de l'énergie interne.

- 1) On élève la température jusqu'à 288 K à volume constant. L'hélium étant considéré comme un gaz parfait monoatomique, quelle est la chaleur absorbée ? Quelle est l'énergie interne de l'hélium ?
- 2) L'hélium est détendu adiabatiquement jusqu'à 2 K . Déterminer le travail fourni et la nouvelle énergie interne.
- 3) L'hélium subit une compression isotherme qui le ramène à son volume initial. Quel est le rendement du cycle ?

Exercice 3.8 : *Cycle de Carnot*

Un système constitué par n moles d'un gaz supposé parfait est enfermé dans un cylindre dont on peut faire varier le volume V grâce à un piston. Initialement, le système est dans l'état $A(p_A, V_A, T_A)$. Le système subit le cycle réversible suivant :

- a) Le système est isolé thermiquement ; son volume décroît lentement de V_A à V_B et atteint la température T_B .

b) Le système est mis en contact avec un thermostat à la température T_B ; il absorbe une quantité de chaleur Q_1 et son volume passe de V_B à V_C .

c) Le système est de nouveau isolé thermiquement ; on ramène la température à la valeur T_A en modifiant le volume de V_C à V_D .

d) Le système est mis en contact avec un autre thermostat à la température T_A ; lorsque le volume reprend la valeur initiale V_A , le système a fourni au thermostat une quantité de chaleur Q_2 .

1. Représenter ce cycle dans le diagramme de Clapeyron et établir l'expression du rendement de ce cycle en fonction de T_A et T_B .

2. Donner l'expression du rendement dans le cas où les thermostats ont des températures infiniment voisines. **AN** : $T_A = 300$ K, $T_B = 400$ K.

Exercice 3.9 : Cycle en coordonnées volume-entropie (mars 2004)

On considère une kilomole de gaz parfait monoatomique à la température $T_0 = 300$ K, sous la pression $P_0 = 1$ bar. On se propose de réaliser un cycle A, B, C dans le diagramme $\ln V = f(S)$. On fait subir au gaz les transformations suivantes :

a) Transformation AB : refroidissement quasistatique isobare du point $A(p_0, V_0, T_0)$ au point $B(p_0, V_1, T_1)$. Calculer $(S_1 - S_0)$ si $V_1 = V_0/2$. Quelles sont la température T_1 et la variation d'énergie interne au cours du refroidissement ?

b) Transformation BC : détente adiabatique réversible du point $B(p_0, V_0/2, T_1)$ au point $C(p_2, V_0, T_2)$ permettant au gaz de reprendre le volume V_0 . Calculer T_2 et P_2 en C . Quel est le travail fourni au cours de la détente ?

c) Représenter graphiquement les deux transformations dans le diagramme imposé et dans le diagramme de Clapeyron. Fermer le cycle en joignant (en ligne droite) C à A . Quelle est la signification de cette opération ? Calculer les variations d'énergie interne, d'entropie et d'enthalpie au cours de cette dernière transformation.

d) A partir de B , le gaz subit une transformation isotherme réversible et il atteint en D son volume initial. Caractériser la courbe BD . Evaluer la variation d'entropie de B à D et justifier le résultat.

Exercice 3.10 : Etude d'un cycle

1. Un système constitué d'une mole de gaz parfait est enfermé dans un cylindre dont on peut faire varier le volume grâce à un piston. Le système est soumis au cycle de transformations quasi-statiques suivantes :

- le système est mis en contact avec un thermostat à la température T_1 , son volume croît de V_A à V_B ;
- le système est isolé thermiquement pour qu'aucun échange de chaleur ne se produise entre le gaz et l'extérieur, son volume croît de V_B à V_C et il atteint la température T_2 ;
- le système est mis en contact avec un thermostat à la température T_2 , son volume passe de V_C à V_D ;
- le système est à nouveau isolé thermiquement et revient à son état initial A .

- Représenter le cycle dans un diagramme de Clapeyron et caractériser chaque transformation.

- Calculer le travail et la chaleur échangés au cours des différentes étapes du cycle.

- Calculer les variations d'énergie interne pour chaque transformation. Conclusion.

2. Pour le même système, le cycle est modifié. A partir du point C , une transformation qui obéit à la loi $pV^K = C^{\text{te}}$ permet de revenir directement à l'état initial A . Représenter ce cycle dans le diagramme de Clapeyron.

- Etablir à partir du premier principe l'équation générale :

$$\delta Q = \frac{R}{\gamma - 1} dT + p dV$$

- Montrer que pour la transformation $C \rightarrow A$, la quantité de chaleur peut s'écrire :

$$\delta Q = \frac{\gamma - K}{\gamma - 1} p dV$$

- Montrer que

$$dU = \frac{K-1}{\gamma-1} \delta W$$

et calculer W pour la transformation $C \rightarrow A$

3. Les transformations $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$ sont aussi du type $pV^x = C^{te}$. Quelle est la valeur de x dans ces deux cas ? Pour la transformation $C \rightarrow A$, encadrer la valeur de K .

Exercice 3.11 : Moteur thermique

Dans un moteur thermique à air, l'unité de masse (1 kg) d'air (gaz supposé parfait) décrit de façon réversible le cycle des transformations suivantes :

- compression isotherme de l'état A_1 ($p_1 = 1 \text{ atm}$, $T_1 = 350 \text{ K}$) à l'état A_2 ($P_2 = 8 \text{ atm}$, T_1) ;
- échauffement isobare de l'état A_2 à l'état A_3 ($T_3 = 1400 \text{ K}$) ;
- détente adiabatique de l'état A_3 à l'état A_4 ;
- refroidissement isobare de l'état A_4 à l'état initial A_1 .

1.a) Calculer la capacité calorifique à pression constante de l'unité de masse d'air.

1.b) Déterminer la pression, le volume et la température de l'air dans chacun des états A_1 , A_2 , A_3 et A_4 .

2) Quel est le rendement thermodynamique η du cycle ? Le comparer au rendement du cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures extrêmes.

3) Calculer, pour chacune des quatre transformations du cycle, les variations ΔU et ΔS de l'énergie interne et de l'entropie du gaz.

Vérifier que l'on a $(\Delta U)_{\text{cycle}} = 0$ et $(\Delta S)_{\text{cycle}} = 0$.

On donne : rapport des chaleurs massiques de l'air : $\gamma = 7/5$; constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$. Dans les conditions normales, volume molaire gazeux = $22,4 \text{ l}$; masse du litre d'air : $1,3 \text{ g}$; $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ N/m}^2$.

Exercice 3.12 : Moteur à explosion

On schématise le fonctionnement d'un moteur à explosion à quatre temps par le cycle suivant :

- A_0A_1 : admission isobare (premier temps)
- A_1A_2 : compression adiabatique (deuxième temps)
- A_2B_2 : échauffement isochore (explosion) (troisième temps)
- B_2B_1 : détente adiabatique (troisième temps)
- B_1A_1 : refroidissement isochore (quatrième temps)
- A_1A_0 : échappement (quatrième temps)

Toutes les transformations sont supposées réversibles et le mélange air – essence assimilé à un gaz parfait.

Calculer le rendement ρ du cycle en fonction du rapport volumétrique de compression $a = \frac{V_1}{V_2}$ et de γ supposé indépendant de T . **AN** : $a = 9$, $\gamma = 1,4$.

Exercice 3.13 : Moteur à explosion : cycle Beau de Rochas

Une mole de gaz parfait est initialement dans l'état $A_1(P_1, V_1, T_1)$. On donne $V_1 = 10 \text{ l}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $\gamma = 1,4$.

- Calculer la pression P_1 .
- Le gaz subit une compression adiabatique qui l'emmène au point A_2 de volume $V_2 = 2 \text{ l}$. Calculer la pression P_2 et la température T_2 au point A_2 .
- On augmente ensuite la pression de façon isochore jusqu'au point A_3 où $P_3 = 100 \text{ atm}$. Calculer T_3 .
- Une détente adiabatique conduit ensuite le gaz au point A_4 où $V_4 = V_1$. Calculer P_4 et T_4 .
- Une transformation isochore ramène le système au point A_1 . Représenter le cycle dans un diagramme de Clapeyron.
- Calculer les quantités de chaleur mises en jeu dans les quatre transformations.
- Calculer le rendement du cycle.

Exercice 3.14 : Cycle Diesel

Un moteur thermique, utilisant un fluide parfait, décrit un cycle réversible Diesel composé d'une isobare et d'une isochore reliées par deux adiabatiques :

- A_1A_2 : l'air admis subit une compression adiabatique de l'état initial $A_1(p_1, V_1, T_1)$ à l'état $A_2(p_2, V_2, T_2)$
- A_2A_3 : combustion isobare par injection progressive du carburant entre l'état A_2 et l'état $A_3(V_3, T_3)$
- A_3A_4 : l'injection cesse en A_3 et le mélange subit une détente adiabatique jusqu'à l'état $A_4(V_4 = V_1, T_4)$
- A_4A_1 : refroidissement isochore

1) Représenter le cycle Diesel sur un diagramme (p, V) et sur un diagramme entropique (T, S) .

2) Exprimer le rendement du cycle Diesel en fonction :

- des températures T_1, T_2, T_3, T_4 et du rapport γ des chaleurs massiques du mélange gazeux assimilé à un gaz parfait
- du taux de compression $x = \frac{V_1}{V_2}$, du taux de détente $y = \frac{V_1}{V_3}$ et du rapport γ . **AN** : $x = 21$, $y = 7$, $\gamma = 1,4$.

Exercice 3.15 : Pompe à chaleur

Une pompe à chaleur est en liaison avec deux sources : l'une est constituée par 1 m³ d'eau, de chaleur massique $c = 4185$ J/kg·K, initialement à la température $T'_1 = 280$ K, l'autre par l'atmosphère qui est à la température T_2 supposée constante, $T_2 = 280$ K.

La pompe à chaleur fonctionne réversiblement, de sorte que l'eau s'échauffe lorsque la pompe reçoit un travail W sous forme d'énergie électrique.

1) Exprimer le travail W fourni à la pompe à chaleur lorsque l'eau atteint la température $T''_1 = 320$ K, en fonction des températures T'_1, T''_1, T_2 et de la capacité calorifique de l'eau.

2) Exprimer, en fonction des températures T'_1, T''_1 et T_2 , le coefficient d'efficacité de la pompe à chaleur, défini comme étant le rapport de la quantité de chaleur fournie à la source chaude au travail fourni par le milieu extérieur au cours du cycle. Application numérique. Interpréter physiquement le résultat obtenu.

Exercice 3.16 : Réfrigérateur (juin 2004)

1. Un réfrigérateur est constitué essentiellement d'un fluide soumis à une série de cycles thermodynamiques. A chaque cycle, le fluide extrait de l'intérieur de l'enceinte une chaleur Q_2 et échange avec l'extérieur une chaleur Q_1 et un travail W . On admet que l'intérieur et l'extérieur du réfrigérateur constituent deux thermostats aux températures $T_2 = 268$ K et $T_1 = 293$ K et que, en dehors des échanges avec ces thermostats, les transformations sont adiabatiques.

On caractérise l'efficacité de la machine par le rapport $e = Q_2/W$. Pour quel type de cycle ce rapport est-il maximal ?

Calculer cette valeur maximale e_m .

2. On utilise comme fluide un gaz parfait pour lequel les chaleurs massiques C_p, C_v et leur rapport sont indépendants de la température. Un cycle se compose des quatre phases suivantes :

- Compression adiabatique réversible de la pression atmosphérique p_0 à une pression p , la température passe de T_2 à T'_1 ;
 - Passage dans le radiateur à l'extérieur de l'appareil. Au cours de cette phase, la pression reste égale à p , le gaz se refroidit jusqu'à la température extérieure T_1 ;
 - Détente adiabatique et réversible de p à p_0 , la température passe de T_1 à T'_2 ;
 - Passage dans un serpentin à l'intérieur de l'enceinte à la pression constante p_0 , la température finale étant T_2 .
- Tracer le cycle dans un diagramme de Clapeyron.
- Montrer que :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T'_2} = -\frac{T'_1}{T_2}$$

Exprimer e en fonction de T_1 et T'_2 , puis en fonction de T'_1 et T_2 . Comparer e à sa valeur maximale. Calculer T'_1 et T'_2 pour $e = 5,36$.

- Donner les expressions de la variation d'entropie du gaz au cours des phases 2 et 4 du cycle considéré.

- Tracer le cycle étudié dans le plan (T, S) .

Exercice 3.17 : *Transferts de chaleur et variations d'entropie*

On met en contact thermique deux blocs de cuivre identiques, de masse $m = 100$ g, initialement l'un à température $T_1 = 300$ K et l'autre à $T_2 = 400$ K. Le système est isolé et l'on néglige les variations de volume.

Calculer la température finale, la variation d'entropie de chaque échantillon et la variation d'entropie de l'Univers.

On donne $C_{\text{cuivre}} = 3,9 \cdot 10^2$ J/(kg·K).

Exercice 3.18 : *Calculs de variations d'entropie*

Calculer la variation d'entropie de l'Univers dans les cas suivants :

1) Un kg d'eau (sous pression, il n'y a donc pas de changement d'état) à 273 K est mis en contact avec un grand réservoir à 473 K.

2) Un kg d'eau à 273 K est mis en contact avec un réservoir à 373 K, puis avec un réservoir à 473 K.

3) Conclusion. On donne la chaleur spécifique de l'eau : $C = 4,18$ J/(g·K).

Exercice 3.19 : *Variations d'entropie*

Un cylindre, isolé thermiquement et fermé à ses deux extrémités, est divisé en deux parties par un piston sans frottement et bon conducteur de la chaleur. Initialement, le piston est maintenu au milieu du cylindre ; une partie contient un litre de gaz parfait à 300 K et 2 atm, l'autre un litre de gaz parfait à 300 K et 1 atm.

On abandonne le piston. Calculer la variation d'entropie du système au cours de cette transformation.

Exercice 3.20 : *Echange de chaleur réversible*

1. On considère une transformation isotherme supposée réversible au cours de laquelle un gaz parfait passe du volume V_i au volume V_f à la température T_0 d'un thermostat.

- Quelle est la chaleur Q_{sys} reçue par le système ? Quelle est la chaleur Q_{th} cédée par le thermostat ?

- Calculer la variation d'entropie ΔS_{sys} du système et celle du thermostat ΔS_{th} . Quelle est la variation d'entropie d'Univers ?

2. On considère maintenant une transformation isobare à pression P_0 amenant le système de la température T_i à T_f .

- Quelle est la chaleur Q_{sys} reçue par le système ? Quelle est la chaleur Q_{ext} cédée par l'extérieur ?

- Calculer la variation d'entropie ΔS_{sys} du système. Calculer la variation d'entropie de l'extérieur ΔS_{ext} dans l'hypothèse d'une transformation réversible. Supposons que la chaleur nécessaire à cette transformation soit fournie au système par un thermostat à température T_0 . Calculer alors la variation d'entropie du thermostat et conclure.

- Montrer que pour que la transformation soit réversible, il faut que la chaleur soit fournie au gaz par une succession de transformations isothermes infinitésimales mettant en jeu une infinité de thermostats ayant des températures infiniment voisines.

Exercice 3.21 : *Entropie d'Univers*

On considère deux masses d'eau identiques, de capacité calorifique C_p constante, se trouvant initialement, l'une à la température T_1 , l'autre à la température T_2 , avec $T_1 > T_2$. On fait fonctionner une machine thermique en utilisant ces deux masses d'eau respectivement comme sources chaude et froide. On suppose que ces deux sources n'échangent de chaleur qu'avec la machine à laquelle on fait effectuer un très grand nombre de cycles.

- Quelle est la variation d'entropie de l'Univers ?

- Calculer le travail maximal que cette machine thermique peut fournir.

Exercice 3.22 : *Variation d'entropie et réversibilité*

Une résistance de $50\ \Omega$, plongeant dans de l'huile à 20°C , est traversée par un courant de $2\ \text{A}$ pendant 2 secondes.

- Quelle est la variation d'entropie de la résistance ?
- Quelle est la variation d'entropie de l'Univers ?
- Quelle serait la variation d'entropie de l'Univers dans les mêmes conditions si la résistance est isolée thermiquement de l'extérieur, sachant que la capacité calorifique de la résistance est $9\ \text{J/K}$.

Chapitre 4

Fonctions thermodynamiques

1. Définitions et relations de Maxwell

1.1. Énergie interne, U

Nous avons vu au cours du chapitre précédent l'expression très générale du premier principe de la thermodynamique,

$$dU = T dS - p dV, \quad (4.1)$$

écrit ici pour un fluide, et qui vaut pour toute transformation, qu'elle soit réversible ou non. On dit que les variables naturelles de l'énergie interne sont l'entropie et le volume. S'agissant par ailleurs d'une fonction d'état, on peut exprimer une relation entre dérivées partielles, la relation de Schwarz, connue dans ce contexte sous le nom d'une des relations de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (4.2)$$

1.2. Enthalpie, H

Nous avons également introduit à propos de la détente de Joule-Kelvin la notion d'enthalpie, $H = U + pV$, comme une quantité qui ne varie pas au cours de cette transformation particulière. En fait, le passage de U à H constitue une transformation de Legendre. C'est une transformation qui permet de changer les variables naturelles. Illustrons cette transformation par le cas d'une fonction d'une variable naturelle, x , soit $f(x)$. On a

$$df = \frac{df}{dx} dx \equiv \alpha dx$$

où l'on a posé $\alpha = \frac{df}{dx}$. Il est possible alors de former une nouvelle fonction, de variable naturelle α , par la transformation (de Legendre) suivante,

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= f(x) - \alpha x, \\ dg &= df - \alpha dx - x d\alpha \\ &= -x d\alpha. \end{aligned}$$

On en déduit en particulier

$$x = -\frac{dg}{d\alpha},$$

c'est-à-dire que si l'on trace la nouvelle fonction $g(\alpha)$, la tangente en un point α_0 donne la valeur $-x_0$ et l'équation $g(\alpha) = f(x_0) - \alpha x_0$ en ce point définit la tangente et donc $f(x_0)$ est l'ordonnée à l'origine.

Le passage à l'enthalpie provient de la même transformation, mais sur une fonction de deux variables, $U(S, V)$

$$dU = T dS - p dV, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

On forme donc

$$\begin{aligned} \text{Enthalpie :} \quad H(S, p) &= U(S, V) + pV, \\ dH &= dU + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp. \end{aligned}$$

On a en particulier

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S.$$

On obtient ainsi une nouvelle fonction d'état, $H(S, p)$, de variables naturelles S et p ,

$$dH = T dS + V dp,$$

et pour laquelle la relation de Maxwell associée donne

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p.$$

1.3. Energie libre de Helmholtz, F

L'énergie libre (ou énergie libre de Helmholtz, $F(T, V)$) est obtenue par une nouvelle transformation de Legendre permettant de passer aux variables naturelles T et V .

$$\begin{aligned} \text{Energie libre :} \quad F(T, V) &= U(S, V) - TS, \\ dF &= dU - T dS - S dT \\ &= -S dT - p dV. \end{aligned}$$

On en déduit

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

et on obtient une nouvelle fonction d'état, $F(T, V)$, de variables naturelles T et V ,

$$dF = -S dT - p dV,$$

et pour laquelle la relation de Maxwell associée donne

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

1.4. Enthalpie libre de Gibbs, G

On procède exactement de même en introduisant l'enthalpie libre (ou enthalpie libre de Gibbs, $G(T, p)$), obtenue par la transformation de Legendre permettant de passer aux variables naturelles T et p , soit

$$\begin{aligned}\text{Enthalpie libre : } \quad G(T, p) &= H(S, p) - TS, \\ dG &= dH - T dS - S dT \\ &= -S dT + V dp.\end{aligned}$$

On en déduit une nouvelle définition de l'entropie

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

et on obtient une nouvelle fonction d'état, $G(T, p)$, de variables naturelles T et p ,

$$dG = -S dT + V dp,$$

et pour laquelle la relation de Maxwell associée donne

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

On peut noter qu'on pourrait tout aussi bien effectuer la transformation de Legendre différemment, par exemple à partir de

$$G(T, p) = F(T, V) + pV.$$

1.5. Résumé

Dans le cas d'un système thermodynamique décrit par les coordonnées thermodynamiques p , V et T , comme un fluide, les définitions précédentes sont résumées dans le tableau suivant qui présente la définition de chacune des fonctions d'état énergétiques ⁽⁴⁵⁾, leur forme différentielle et pour mémoire la relation de Maxwell associée que l'on retrouve immédiatement à l'aide de la forme différentielle.

Tableau 4.1 Fonctions thermodynamiques et relations de Maxwell pour un système fluide.

Dénomination	Variables naturelles et définition	Différentielle	Relation de Maxwell
Energie interne	$U(S, V)$	$dU = T dS - p dV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
Enthalpie	$H(S, p) = U(S, V) + pV$	$dH = T dS + V dp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
Energie libre	$F(T, V) = U(S, V) - TS$	$dF = -S dT - p dV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
Enthalpie libre	$G(T, p) = H(S, p) - TS$	$dG = -S dT + V dp$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

⁽⁴⁵⁾ On appelle de manière générale fonctions de Massieu ces fonctions d'état qui se déduisent les unes des autres par transformations de Legendre.

2. Utilisation des relations de Maxwell

2.1. Expressions des coefficients calorimétriques

L'intérêt des relations de Maxwell est de retrouver très rapidement des résultats que nous avons déjà rencontrés, notamment à propos des coefficients calorimétriques. Donnons quelques exemples.

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV,$$

d'où résulte la définition

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

Or la dérivée partielle au second membre s'exprime certainement au moyen d'une relation de Maxwell issue de la différentielle d'une fonction d'état qui fait intervenir $S dT$ et dV , c'est-à-dire $dF = -S dT - p dV$, d'où

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

résultat que nous avons établi au chapitre précédent. On peut réitérer le même type de calcul avec les autres coefficients. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4.2 Coefficients calorimétriques exprimés à l'aide des relations de Maxwell.

Entropie	définition	fonction d'état	coefficient
$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$	$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$	$dF = -S dT - p dV$	$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dp$	$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$	$dG = -S dT + V dV$	$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
$dS = \frac{\lambda}{T} dp + \frac{\mu}{T} dV$	$\lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V$ $\mu = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p$	$dU = T dS - p dV$ $dH = T dS + V dp$	$\lambda = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S$ $\mu = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$

On peut également utiliser ces relations pour retrouver aisément la relation de Mayer. Partant de la définition

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV,$$

on définit C_p par la dérivée de l'équation ci-dessus à pression constante,

$$C_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT} = C_V + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

ce qui redonne la relation cherchée.

2.2. Exemple du gaz de photons

On assimile le rayonnement électromagnétique (gaz de photons) à un système thermodynamique ordinaire de coordonnées thermodynamiques p , V et T liées par une équation d'état

$$p = \frac{1}{3}\sigma T^4,$$

où σ est une constante. L'expression du travail mécanique élémentaire lors d'une variation de pression externe, $\delta W_{\text{méc.}}$, conserve sa forme ordinaire et celle d'un échange de chaleur infinitésimal avec l'environnement est donnée en fonction des coefficients calorimétriques par la forme habituelle

$$\delta Q = C_V dT + l dV,$$

où C_V et l sont également fonctions des variables d'état p , V et T (attention, il ne s'agit pas d'un gaz parfait ordinaire). Le problème est complètement déterminé sur le plan thermodynamique dès lors que l'on se donne en plus de l'équation d'état une chaleur spécifique. Il suffit ici de se donner le comportement $C_V \rightarrow 0$ quand $V \rightarrow 0$. On pourra de plus simplifier les expressions obtenues grâce aux contraintes $U(T, 0) = 0$ et $S(T, 0) = 0$. Ces deux dernières conditions limites sont plutôt des choix d'états de référence que des hypothèses nécessaires.

On applique directement

$$\begin{aligned} l &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{3}\sigma T^4 \right) = 4p. \end{aligned}$$

De même, on aura

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial(l/T)}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{4}{3}\sigma T^3 \right) \\ &= 4\sigma T^2 = 12 \frac{p}{T^2}. \end{aligned}$$

On peut intégrer cette dernière expression pour obtenir la chaleur spécifique du gaz de photons, moyennant l'hypothèse qu'elle s'annule dans la limite $V \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} C_V(T, V) &= \int dV 4\sigma T^3 + f(T) \\ &= 4\sigma VT^3 + \underbrace{f(T)}_0, \end{aligned}$$

où la dernière contrainte $f(T) = 0$ permet de satisfaire la condition limite sur $V \rightarrow 0$.

Calculons maintenant l'énergie interne :

$$dU = C_V dT + (l - p) dV = C_V dT + 3p dV,$$

d'où l'on déduit

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= 4\sigma VT^3, \\ U(T, V) &= \int 4\sigma VT^3 dT + g(V) \\ &= \sigma VT^4 + g(V).\end{aligned}$$

On dérive ensuite par rapport à V ,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \sigma T^4 + \frac{dg}{dV} = 3p = \sigma T^4 \\ U(T, V) &= \sigma VT^4 + \underbrace{g_0}_0\end{aligned}$$

où la dernière constante est nulle si l'on impose la même contrainte que sur la chaleur spécifique, soit $U(T, V) \rightarrow 0$ lorsque $V \rightarrow 0$. On remarque que la densité volumique d'énergie interne ne dépend que de la température. Le gaz de photons est un gaz parfait de particules sans interaction.

Le calcul de l'entropie s'effectue de la même manière,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = 4\sigma VT^2$$

qui s'intègre à volume constant,

$$\begin{aligned}S(T, V) &= \frac{4}{3}\sigma VT^3 + h(V) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{4}{3}\sigma T^3 + \frac{dh}{dV} = \frac{4}{3}\sigma T^3,\end{aligned}$$

soit, en imposant encore une fois $S(T, 0) = 0$,

$$S(T, V) = \frac{4}{3}\sigma VT^3.$$

Comme application, on peut exprimer l'équation d'une transformation adiabatique réversible, $T^3V = \text{const}$ ou encore $pV^{4/3} = \text{const}$, c'est-à-dire que le rapport γ vaut $\frac{4}{3}$.

Les autres fonctions d'état s'en déduisent immédiatement, de sorte que l'on peut résumer,

$$\begin{aligned}S &= \frac{4}{3}\sigma VT^3 \\ U &= \sigma VT^4 \\ H &= U + pV = \frac{4}{3}\sigma VT^4 \\ F &= U - TS = -\frac{1}{3}\sigma VT^4 \\ G &= H - TS = 0.\end{aligned}$$

Cette dernière relation, $G = 0$ est une particularité du gaz de photons. Cette propriété est reliée au fait que le potentiel chimique des photons est nul, de sorte que cela ne coûte aucune énergie d'ajouter ou de retirer un photon d'un système. Un corollaire est qu'il n'est pas possible de connaître avec certitude le nombre de photons présents dans un système donné.

3. Généralisation à d'autres systèmes

3.1. Généralisation des relations de Maxwell

L'application à tout autre système thermodynamique est immédiate et découle de l'expression du travail élémentaire associé. Par exemple pour un système magnétique pour lequel $\delta W_{\text{magn.}} = \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M}$. On a donc aussi immédiatement des relations qui définissent les coefficients calorimétriques dès que l'on connaît l'équation d'état.

Tableau 4.3 Fonctions thermodynamiques et relations de Maxwell pour un système magnétique. Pour éviter tout risque de confusion, on note les nouvelles fonctions d'état avec un "tilde".

	Définition	Différentielle	Relation de Maxwell
$\tilde{U}(S, \mathbf{M})$		$d\tilde{U} = T dS + \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{M} }\right)_S = \left(\frac{\partial \mathbf{B}_{\text{ext}} }{\partial S}\right)_{\mathbf{M}}$
$\tilde{H}(S, \mathbf{B}_{\text{ext}})$	$\tilde{U}(S, \mathbf{M}) - \mathbf{B}_{\text{ext}} \mathbf{M}$	$d\tilde{H} = T dS - \mathbf{M} d\mathbf{B}_{\text{ext}}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{B}_{\text{ext}} }\right)_S = -\left(\frac{\partial \mathbf{M} }{\partial S}\right)_{\mathbf{B}_{\text{ext}}}$
$\tilde{F}(T, \mathbf{M})$	$\tilde{U}(S, \mathbf{M}) - TS$	$d\tilde{F} = -S dT + \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{M} }\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathbf{B}_{\text{ext}} }{\partial T}\right)_{\mathbf{M}}$
$\tilde{G}(T, \mathbf{B}_{\text{ext}})$	$\tilde{H}(S, \mathbf{B}_{\text{ext}}) - TS$	$d\tilde{G} = -S dT - \mathbf{M} d\mathbf{B}_{\text{ext}}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathbf{B}_{\text{ext}} }\right)_T = \left(\frac{\partial \mathbf{M} }{\partial T}\right)_{\mathbf{B}_{\text{ext}}}$

3.2. Système paramagnétique obéissant à la loi de Curie

Considérons maintenant un autre exemple de système thermodynamique décrit par des coordonnées thermodynamiques différentes, soit un système paramagnétique $(T, \mathbf{B}_{\text{ext}}, \mathbf{M})$, obéissant à la loi de Curie selon laquelle la susceptibilité χ , qui définit la réponse magnétique du système à l'application d'un champ externe, \mathbf{B}_{ext} ,

$$\mathbf{M} = \chi \frac{\mathbf{B}_{\text{ext}}}{\mu_0},$$

varie comme l'inverse de la température,

$$\chi = \frac{\text{const}}{T}.$$

Cela détermine entièrement l'équation d'état, soit, en absorbant μ_0 dans la constante,

$$\mathbf{M} = \frac{C}{T} \mathbf{B}_{\text{ext}}.$$

Le premier principe et la définition de l'entropie s'expriment comme suit,

$$\begin{aligned} d\tilde{U} &= T dS + \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M}, \\ dS &= \frac{C_{\mathbf{M}}}{T} dT + \frac{l}{T} d|\mathbf{M}|. \end{aligned}$$

On en déduit la définition du coefficient l ,

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial |\mathbf{M}|} \right)_T.$$

Pour le calculer à partir de l'équation d'état, on cherche la relation de Maxwell qui implique $\left(\frac{\partial S}{\partial |\mathbf{M}|}\right)_T$, c'est-à-dire qui découle d'une différentielle comportant $S dT$ et $d\mathbf{M}$, soit

$$\begin{aligned}\tilde{F} &= \tilde{U} - TS \\ d\tilde{F} &= T dS + \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M} - T dS - S dT \\ &= \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M} - S dT,\end{aligned}$$

qui entraîne

$$l = -T \left(\frac{\partial |\mathbf{B}_{\text{ext}}|}{\partial T} \right)_{\mathbf{M}} = -|\mathbf{B}_{\text{ext}}|.$$

L'énergie interne prend alors l'expression simple

$$\begin{aligned}d\tilde{U} &= C_{\mathbf{M}} dT + (l + |\mathbf{B}_{\text{ext}}|) d|\mathbf{M}| \\ &= C_{\mathbf{M}} dT.\end{aligned}$$

Il vient donc aussi

$$\left(\frac{\partial C_{\mathbf{M}}}{\partial |\mathbf{M}|} \right)_T = \left(\frac{\partial (l + |\mathbf{B}_{\text{ext}}|)}{\partial T} \right)_{|\mathbf{M}|} = 0$$

qui montre que la chaleur spécifique à aimantation constante ne dépend que de la température. Il en est donc de même de l'énergie interne, ce qui caractérise la fait que le système paramagnétique dans l'approximation de la loi de Curie est un système dans lequel toutes les interactions entre moments magnétiques sont négligées. C'est l'analogue magnétique d'un gaz parfait. On peut écrire $C_{\mathbf{M}} \equiv C_{\mathbf{M}}(T)$ et il faut se donner une loi de comportement de cette chaleur spécifique pour pouvoir aller plus loin. Considérons le cas d'une chaleur spécifique comme celle des solides à très basse température, qui dépend de la température de manière cubique,

$$C_{\mathbf{M}}(T) = aT^3.$$

Il vient immédiatement les expressions suivantes,

$$\begin{aligned}d\tilde{U} &= aT^3 dT = d\left(\frac{1}{4}aT^4 + \text{const}\right), \\ \tilde{U} - \tilde{U}_0 &= \frac{1}{4}aT^4, \\ dS &= aT^2 dT - C^{-1} \mathbf{M} d\mathbf{M} \\ &= d\left(\frac{1}{3}aT^3 - \frac{1}{2}C^{-1}|\mathbf{M}|^2 + \text{const}\right), \\ S - S_0 &= \frac{1}{3}aT^3 - \frac{1}{2}C^{-1}|\mathbf{M}|^2\end{aligned}$$

et les autres fonctions d'état \tilde{H} , \tilde{F} et \tilde{G} s'en déduisent par les transformations de Legendre adaptées.

3.3. Fonctions d'état d'une couche capillaire

On considère cette fois un film mince de surface σ et de tension superficielle A , de sorte que $\delta W_{\text{méca}} = A d\sigma$. Les expressions différentielles du premier et du second principe,

$$\begin{aligned} d\tilde{U} &= T dS + A d\sigma \\ dS &= \frac{C_\sigma}{T} dT + \frac{l}{T} d\sigma, \end{aligned}$$

permettent d'exprimer

$$\begin{aligned} l &= -T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma \\ \left(\frac{\partial C_\sigma}{\partial \sigma} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_\sigma. \end{aligned}$$

Si l'équation d'état de la couche capillaire est analogue à l'équation des gaz parfaits,

$$A\sigma = aT,$$

(a constante) et si la chaleur spécifique C_σ est constante, on trouve rapidement

$$\begin{aligned} \tilde{U} - \tilde{U}_0 &= C_\sigma T, \\ S - S_0 &= C_\sigma \ln T - a \ln \sigma. \end{aligned}$$

Encore une fois, on pourrait en déduire les autres fonctions d'état. On peut également considérer des cas plus réalistes avec une équation d'état plus complexe.

3.4. Systèmes thermodynamiques plus complexes

Lorsque le système considéré est décrit par plus de deux coordonnées thermodynamiques (autres que la température), les relations de Maxwell se multiplient rapidement. Écrivons à titre d'exemple l'énergie interne élémentaire d'un système fluide ouvert,

$$dU = T dS - p dV + \mu dN.$$

On a cette fois trois relations croisées pour exprimer que dU est une différentielle exacte vis-à-vis de trois couples de variables conjuguées :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{N,V} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V,S} &= - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{N,S}. \end{aligned}$$

L'étude de tels systèmes est simplement plus complexe par le nombre de variables, mais ne présente a priori pas de difficulté de principe supplémentaire.

4. Systèmes ouverts et fonctions normalisées

4.1. Nécessité du potentiel chimique

Lors de l'étude des transitions de phase, il est indispensable de travailler avec le nombre de particules (ou de moles, ou de spins, ...) comme variable, puisque dès qu'il y a plusieurs phases en présence, les populations relatives de ces phases sont susceptibles de varier. Un point important pour traiter des nombres de particules variables, est d'ajouter à chacune des fonctions d'état U , H , F et G sous leur forme élémentaire le terme μdN que nous avons présenté comme le travail chimique,

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu dN \\ dH &= dS + V dp + \mu dN \\ dF &= -S dT - p dV + \mu dN \\ dG &= -S dT + V dp + \mu dN. \end{aligned}$$

Il faut de plus tenir compte du potentiel chimique dans chacune des phases. Prenons l'exemple d'un système susceptible de présenter une transition liquide-vapeur. On écrira ainsi l'énergie interne $U(S, V, N_l, N_g)$ en fonction des variables naturelles S et V mais aussi les nombres de particules en phase liquide, N_l , et gazeuse, N_g , ou bien encore on introduira les densités d'énergie interne, d'entropie...

$$dU = T dS - p dV + \mu_l dN_l + \mu_g dN_g.$$

4.2. Fonctions d'état extensives et leurs densités

Parmi les fonctions d'état, certaines sont intensives par nature, comme la température et la pression, d'autres sont extensives, par exemple les fonctions d'état de nature énergétique, U , H , F et G , mais aussi évidemment le volume et l'entropie. On définit dans ce cas les densités associées qui, elles, sont intensives. La densité peut être ramenée au nombre de particules, par exemple dans le cas de l'énergie interne dont les variables naturelles sont l'entropie et le volume,

$$U(S, V, N) = N u_N(s_N, v_N),$$

où $s_N = S/N$ et $v_N = V/N$ avec N le nombre de particules. Les variables naturelles de la densité d'énergie interne sont donc au nombre de deux seulement, ce sont l'entropie et le volume par particule. Il est bien entendu possible de ramener la densité au nombre de moles par exemple,

$$U(S, V, n) = n u_{\text{mol}}(s_{\text{mol}}, v_{\text{mol}}),$$

avec cette fois n le nombre de moles et s_{mol} et v_{mol} l'entropie et le volume molaires.

Voyons maintenant comment manipuler les fonctions ainsi normalisées. Par définition de $u_N(s_N, v_N)$,

$$du_N = \left(\frac{\partial u_N}{\partial s_N} \right)_{v_N} ds_N + \left(\frac{\partial u_N}{\partial v_N} \right)_{s_N} dv_N.$$

Or on a bien entendu

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu dN \\ &= N du_N + u_N dN \\ &= N \left(\frac{\partial u_N}{\partial s_N} \right)_{v_N} ds_N + N \left(\frac{\partial u_N}{\partial v_N} \right)_{s_N} dv_N + u_N dN. \end{aligned}$$

En notant que par ailleurs

$$N ds_N = d(Ns_N) - s_N dN = dS - s_N dN,$$

on obtient en regroupant les termes

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial u_N}{\partial s_N} \right)_{v_N} dS + \left(\frac{\partial u_N}{\partial v_N} \right)_{s_N} dV \\ &\quad + \left(u_N - s_N \left(\frac{\partial u_N}{\partial s_N} \right)_{v_N} - v_N \left(\frac{\partial u_N}{\partial v_N} \right)_{s_N} \right) dN. \end{aligned}$$

On en déduit par identification des coefficients des termes différentiels les égalités

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial u_N}{\partial s_N} \right)_{v_N} \\ p &= - \left(\frac{\partial u_N}{\partial v_N} \right)_{s_N} \\ \mu &= u_N - s_N \left(\frac{\partial u_N}{\partial s_N} \right)_{v_N} - v_N \left(\frac{\partial u_N}{\partial v_N} \right)_{s_N} \\ &= u_N - Ts_N + pv_N. \end{aligned}$$

La dernière égalité est très importante, puisqu'on peut l'écrire comme

$$\mu = \frac{U}{N} - T \frac{S}{N} + p \frac{V}{N} = \frac{G}{N} = g_N$$

ce qui montre que le potentiel chimique peut être identifié à la densité d'enthalpie libre de Gibbs.

Une analyse analogue dans le cas de l'énergie libre $F(T, V, N) = Nf_N(T, v_N)$ donne

$$\begin{aligned} df_N &= \left(\frac{\partial f_N}{\partial T} \right)_{v_N} dT + \left(\frac{\partial f_N}{\partial v_N} \right)_T dv_N, \\ dF &= -S dT - p dV + \mu dN \\ &= N df_N + f_N dN \\ &= N \left(\frac{\partial f_N}{\partial T} \right)_{v_N} dT + \left(\frac{\partial f_N}{\partial v_N} \right)_T dV \\ &\quad + \left(f_N - v_N \left(\frac{\partial f_N}{\partial v_N} \right)_T \right) dN. \end{aligned}$$

On en déduit de nouvelles relations

$$\begin{aligned} s_N &= - \left(\frac{\partial f_N}{\partial T} \right)_{v_N} \\ p &= - \left(\frac{\partial f_N}{\partial v_N} \right)_T \\ \mu &= f_N - v_N \left(\frac{\partial f_N}{\partial v_N} \right)_T = f_N + pv_N = g_N. \end{aligned}$$

Le cas de l'enthalpie libre est assez singulier. En effet, comme les variables naturelles de $G(T, p, N)$ sont intensives (en dehors bien entendu de N), la densité $g_N(T, p)$ ne dépend que des deux variables naturelles intensives T et p et l'on a directement

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dp + \mu dN \\ &= N dg_N + g_N dN \\ &= N \left(\frac{\partial g_N}{\partial T} \right)_p dT + N \left(\frac{\partial g_N}{\partial p} \right)_T dp + g_N dN. \end{aligned}$$

On identifie les dérivées

$$\begin{aligned} s_N &= - \left(\frac{\partial g_N}{\partial T} \right)_p \\ v_N &= \left(\frac{\partial g_N}{\partial p} \right)_T \\ \mu &= g_N. \end{aligned}$$

5. Exercices

Exercice 4.1 : *Solide paramagnétique, fonctions d'état*

Les solides paramagnétiques obéissent à l'équation d'état

$$m = c \frac{\mathcal{H}}{T}$$

où c est une constante, m le moment magnétique (extensif) pris par le solide et \mathcal{H} le champ magnétique d'aimantation (intensif).

1. Sachant que le travail d'aimantation élémentaire s'écrit $\delta W = \mu_0 \mathcal{H} dm$, calculer le coefficient calorimétrique ℓ défini par $\delta Q = C_m dT + \ell dm$. En déduire que U ne dépend que de T , ainsi que C_m .

2. Trouver l'équation d'une transformation adiabatique réversible dans les variables T , m , en supposant que la chaleur spécifique C_m varie proportionnellement à T^3 (cas des faibles températures) : $C_m = aT^3$, où a est une constante.

3. Calculer les fonctions d'état U , S , H , F et G .

Exercice 4.2 : *Solide paramagnétique, loi de Curie*

On considère un solide paramagnétique défini par les coordonnées thermodynamiques T , H (excitation magnétique) et m (aimantation). Les effets de volume et de pression sont négligés.

Le travail élémentaire d'aimantation est :

$$\delta W = \mu_0 H dm$$

Le solide obéit à la loi de Curie (équation d'état du système) :

$$m = a \frac{H}{T} \quad a = c^{te} > 0$$

On pose par ailleurs pour la chaleur spécifique une variation linéaire :

$$C_m = bT \quad b > 0$$

1. Déterminer l'équation d'une adiabatique dans le diagramme (T, m) .
2. Dans le diagramme (T, m) , on considère les points $A(T_0, m_0)$, $B(2T_0, m_0)$ et $C(2T_0, 2m_0)$. Les transformations entre les points B et C , C et A et A et B sont réversibles, CA est isentropique.
 - Chercher une relation entre a , b , T_0 , m_0 .
 - Tracer le cycle.
 - Quantité de chaleur et travail mis en jeu. Donner le sens de parcours du cycle pour que celui-ci soit moteur.
 - Rendement du cycle. Comparer au rendement d'un cycle de Carnot fonctionnant entre les sources de chaleur aux températures T_0 et $2T_0$.

Exercice 4.3 : *Solide diélectrique linéaire*

Soit un corps diélectrique linéaire de polarisation \vec{P} (moment dipolaire par unité de volume) :

$$\vec{P} = \chi(V, T) \varepsilon_0 \vec{E}$$

où $\chi(V, T)$ est la susceptibilité diélectrique. On néglige les variations de volume du corps. Dans ces conditions le travail élémentaire se réduit au travail de polarisation :

$$\delta W = V \vec{E} d\vec{D}, \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

où \vec{D} est le vecteur déplacement électrique. On distingue dans δW le travail de polarisation du vide et le travail réellement fourni au corps ou travail de polarisation du matériau. On ne tiendra compte que de ce dernier dans la suite.

1. On augmente réversiblement la polarisation \vec{P} (de \vec{P} à $\vec{P} + d\vec{P}$) de l'échantillon. Exprimer l'énergie interne sous les deux formes : $dU(S, \vec{P})$ et $dU(T, \vec{E})$.
2. Montrer que l'on peut intégrer cette dernière relation pour obtenir :

$$U(T, \vec{E}) = U_0(T) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 V \frac{d}{dT} (\chi(T, V) T)$$

3. Dans le cas d'un matériau obéissant à la loi de Curie :

$$\chi(T, V) = \frac{C}{T}, \quad C = C^{\text{te}}$$

calculer $U(T, \vec{E}) - U_0(T) = \Delta U$. Commenter ce résultat. 4. Calculer la chaleur fournie au corps lorsque \vec{E} est augmenté réversiblement de 0 à \vec{E} à température constante. Calculer le travail échangé au cours de la même opération, commenter.

Exercice 4.4 : *Détente de Joule – Thomson pour un gaz de Van der Waals*

Une mole de gaz réel suit l'équation de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

1. Calculer le coefficient de dilatation à pression constante, en tenant compte du fait que b et $\frac{a}{V^2}$ sont des termes correctifs.
2. Etudier le signe de la variation de température de ce gaz lorsqu'il subit une détente de Joule – Thomson, sans variation d'énergie.

Exercice 4.5 : *Fugacité d'un gaz de Van der Waals*

1. Pour un gaz parfait, l'enthalpie libre à température donnée est une fonction de la pression :

$$G(p, T) = G(p_0, T) + nRT \ln \frac{p}{p_0}$$

Redémontrer cette expression.

2. On définit la fugacité f sous la pression p d'un gaz réel par :

$$G(p, T) = G(p_0, T) + nRT \ln \frac{f}{f_0}$$

en imposant d'autre part qu'à faible pression on retrouve le comportement d'un gaz parfait :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$$

Calculer la fugacité d'un gaz de Van der Waals dont on rappelle l'équation d'état :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

(On utilisera pour cela des développements limités à l'ordre $1/V^2$ en supposant qu'à cet ordre l'équation des gaz parfaits est une bonne approximation du comportement du gaz.)

Exercice 4.6 : *Gaz de photons*

On considère un gaz de photons pour lequel on peut définir une pression (de radiation) $p = \frac{1}{3}aT^4$ et une énergie interne $U = aVT^4$, où a est une constante.

1. Transformations isotherme et adiabatique :

- Exprimer dU .

- Exprimer δQ en fonction de dT et dV à l'aide du premier principe (l'expression du travail pour une transformation quasi-statique est la même que dans le cas d'un gaz ordinaire).

- Déterminer l'équation des adiabatiques en T et V et en déduire le rapport γ des chaleurs spécifiques C_p/C_V pour le gaz de photons dont certaines propriétés sont analogues à celles du gaz parfait.

- Un gaz de photons subit une transformation isotherme ($T = T_1$) quasi-statique au cours de laquelle son volume varie de V_A à $V_B > V_A$. Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés avec l'extérieur, ainsi que la variation d'énergie interne.

- Le gaz de photons subit maintenant une transformation adiabatique quasi-statique ; son volume passe de V_B à $V_C > V_B$ et sa température atteint T_2 . Calculer à nouveau W , Q et ΔU .

2. Transformation cyclique (Cycle de Carnot) :

- Représenter dans un diagramme de Clapeyron le cycle de Carnot complet décrit par le gaz de photons et dont les deux transformations précédentes constituent deux des quatre branches.

- Calculer le rendement du cycle en fonction des températures T_1 et T_2 .

Exercice 4.7 : *Gaz de photons*

Soit un système thermodynamique homogène dont les variables d'état P , V et T sont liées par l'équation d'état :

$$P = \frac{1}{3}\sigma T^4, \quad \text{où } \sigma \text{ est une constante}$$

La quantité de chaleur δQ échangée par le système avec l'extérieur au cours d'une transformation infinitésimale s'écrit :

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV, \quad \text{où } C_V \text{ et } \ell \text{ sont fonction des variables d'état}$$

1. Montrer à l'aide des deux premiers principes que :

$$\ell = 4P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 12 \frac{P}{T}$$

En déduire l'énergie interne du système U , en choisissant $U = 0$ et $C_V = 0$ lorsque $V = 0$.

2. Calculer l'entropie du système en fonction des variables T et V . En déduire les équations liant T et V puis P et V dans une transformation adiabatique et réversible. On prendra $S = 0$ pour $V = 0$.

3. Calculer l'enthalpie H , l'énergie libre F et l'enthalpie libre G à partir de l'expression des différentielles dH , dF et dG . Vérifier les relations entre H , F , G et U et S .

Exercice 4.8 : Tension superficielle

La constante de tension superficielle A de l'eau en présence d'air est une fonction supposée linéaire de la température : $A = \alpha - \beta T$ où α et β sont des constantes.

Calculer la variation de température d'une lame mince d'eau lorsque l'on fait varier sa surface de façon isentropique. Les coordonnées thermodynamiques pertinentes sont la température T , la tension superficielle A et la surface du film mince Σ . Le travail élémentaire d'augmentation de surface est $\delta W = A d\Sigma$.

Exercice 4.9 : Couche capillaire, fonction d'état

Une couche liquide capillaire est caractérisée par sa surface libre σ et sa température T . Pour augmenter σ de $d\sigma$, il faut fournir un travail $\delta W = A d\sigma$, où A est la "tension superficielle". On suppose d'autre part qu'une transformation élémentaire ($d\sigma$, dT) s'accompagne d'un échange de chaleur :

$$\delta Q = C dT + k d\sigma$$

1. Evaluer k et $\left(\frac{\partial C}{\partial \sigma} \right)$ en fonction de A et de ses dérivées.
2. On suppose A indépendant de σ . Montrer que l'énergie interne est alors de la forme $U(\sigma, T) = f(T) + \sigma g(T)$. Exprimer g en fonction de A .
3. On suppose au contraire A et σ reliés par l'équation d'état $\frac{A\sigma}{T} = \text{Constante}$. Montrer que l'énergie interne ne dépend alors que de T . Dans l'hypothèse où C est constante, calculer l'énergie interne et l'entropie.
4. Calculer ensuite les autres fonctions d'état H , F et G .

Exercice 4.10 : Propriétés thermodynamiques du caoutchouc

L'expérience montre qu'un ruban de caoutchouc s'allonge quand on le refroidit à tension constante. Montrer qu'il s'échauffe lorsque l'on tire dessus adiabatiquement.

Traduire pour cela les deux assertions en termes de dérivées partielles et utiliser pour les relier les relations de Maxwell (qui traduisent le fait que les fonctions d'état sont des différentielles exactes).

Chapitre 5

Transitions de phase

1. Propriétés de concavité des fonctions de Helmholtz et de Gibbs

1.1. Cas d'un fluide

Considérons le problème classique du fluide, (p, V, T) , pour lequel l'énergie libre et l'enthalpie libre sont données par $F = U - TS$ et $G = H - TS$. Dans le cas de l'énergie libre, les variables naturelles sont la température et le volume, $dF = -S dT - p dV$. On en déduit que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p < 0$$

c'est-à-dire qu'à température fixée, l'énergie libre est une fonction décroissante du volume. La dérivée seconde vaut

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = (\chi_T V)^{-1} > 0$$

ce qui exige que la courbure soit positive. La courbe $F(T_0, V)$, tracée en fonction du volume à température donnée est donc décroissante et toujours au-dessus de sa tangente.

Reprenons ce même raisonnement avec l'enthalpie libre. Les variables naturelles sont cette fois la température et la pression, paramètres intensifs aisément maîtrisés par des conditions expérimentales, $dG = -S dT + V dp$. On en déduit les deux résultats suivants,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\chi_T V < 0$$

ce qui impose que la fonction $G(T_0, p)$, tracée en fonction de la pression à température constante, soit une fonction croissante de courbure négative, c'est-à-dire toujours au-dessous de sa tangente.

Dans des conditions ordinaires, ces courbes ne présentent pas de singularités (elles sont continues et dérivables autant de fois que l'on veut).

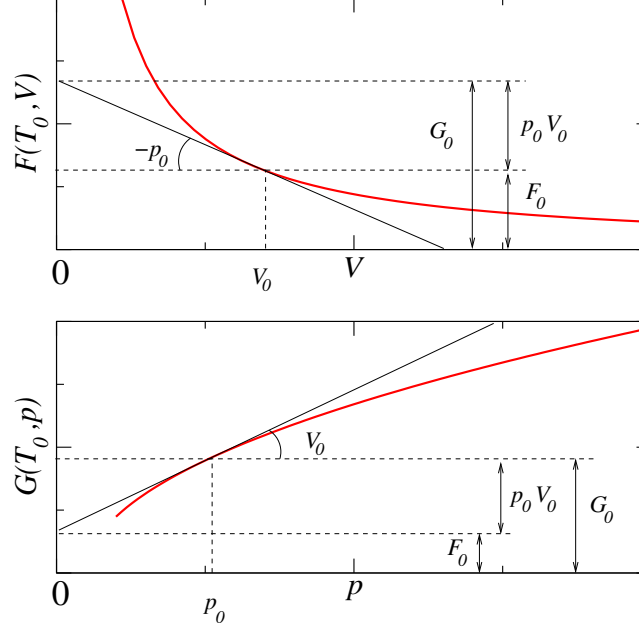


Figure 5.1 Constructions graphiques de $F(T_0, V)$ et de $G(T_0, p)$. La tangente est tracée aux points de coordonnées (T_0, V_0) et (T_0, p_0) .

1.2. Cas d'un système magnétique

Pour un système magnétique, l'énergie libre infinitésimale est donnée par $d\tilde{F} = -S dT + \mathbf{B}_{\text{ext}} d\mathbf{M}$, ou encore, en ne considérant que le cas où l'aimantation \mathbf{M} est colinéaire au champ appliqué ⁽⁴⁶⁾, $d\tilde{F} = -S dT + B_{\text{ext}} dM$. L'amplitude du champ, B_{ext} , et de l'aimantation, M , peuvent être positifs ou négatifs (mais de même signe) car il s'agit de grandeurs vectorielles. Les variables naturelles sont la température et l'aimantation, $\tilde{F}(T, M)$, et

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial M} \right)_T = B_{\text{ext}},$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial M^2} \right)_T = \left(\frac{\partial B_{\text{ext}}}{\partial M} \right)_T = \mu_0 \chi^{-1} > 0.$$

On en déduit que si M est positif, la dérivée est positive et si M est négatif, la dérivée est négative. La courbure en revanche est toujours positive.

Un raisonnement analogue pour l'enthalpie libre $\tilde{G}(T, B_{\text{ext}})$, telle que $d\tilde{G} = -S dT - M dB_{\text{ext}}$ montre que c'est une fonction de courbure négative, croissante lorsque B_{ext} est négatif et décroissante dans le cas contraire.

⁽⁴⁶⁾ c'est le cas lorsque l'on définit la susceptibilité d'un matériau isotrope par $\mathbf{M} = \chi \mu_0^{-1} \mathbf{B}_{\text{ext}}$.

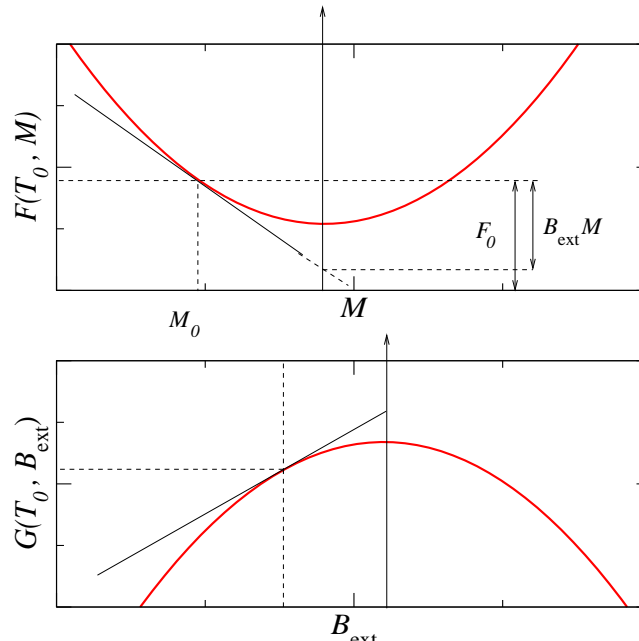


Figure 5.2 Constructions graphiques de $F(T_0, M)$ et de $G(T_0, B_{\text{ext}})$. La tangente est tracée aux points de coordonnées (T_0, M_0) et (T_0, B_0) .

Encore une fois, dans des conditions ordinaires ces courbes ne présentent pas de singularités et sont infiniment dérivables en tout point.

2. Surfaces caractéristiques

2.1. Système (p, V, T)

Considérons de nouveau un système thermodynamique (p, V, T) et limitons nous au cas d'un corps pur. Dans l'espace (p, V, T) , ou (p, ρ, T) où ρ est la densité volumique, on peut définir une surface d'équilibre, appelée surface caractéristique, qui est le lieu des points où l'équation d'état du corps pur $f(p, V, T)$ est satisfaite. Cette équation d'état est extrêmement complexe, mais se réduirait par exemple à très haute température en phase vapeur à celle d'un gaz parfait. L'ensemble des propriétés thermodynamiques d'un système pouvant exister sous les trois phases solide-liquide-vapeur est résumé par cette surface caractéristique.

La transition liquide-vapeur est généralement du premier ordre, elle est caractérisée par les phénomènes suivants :

- palier de changement d'état et coexistence de phases
- chaleur latente de changement d'état non nulle
- métastabilité et hystérésis.

Lorsqu'il se produit une transition de phase, il apparaît des singularités dans les fonctions F et G . Ces fonctions sont toujours continues, mais les dérivées premières sont discontinues lors d'une *transition de phase du premier ordre*.

Pour une *transition de phase du second ordre*, les fonctions F et G sont continues et leurs dérivées sont également continues, mais ce sont les dérivées secondes qui sont infinies ou discontinues. On pourrait généraliser cette classification (due à Paul Ehrenfest) des transitions de phase, mais les transitions du premier et du second ordre constituent la grande majorité des transitions de phase ⁽⁴⁷⁾.

⁽⁴⁷⁾ Il existe aussi le cas assez pathologique de ce que l'on appelle les singularités essentielles. Ce sont des transitions de phase d'ordre infini pour lesquelles les singularités sont extrêmement douces. On les rencontre par exemple pour la superfluidité ou la supraconductivité dans les films minces bidimensionnels.

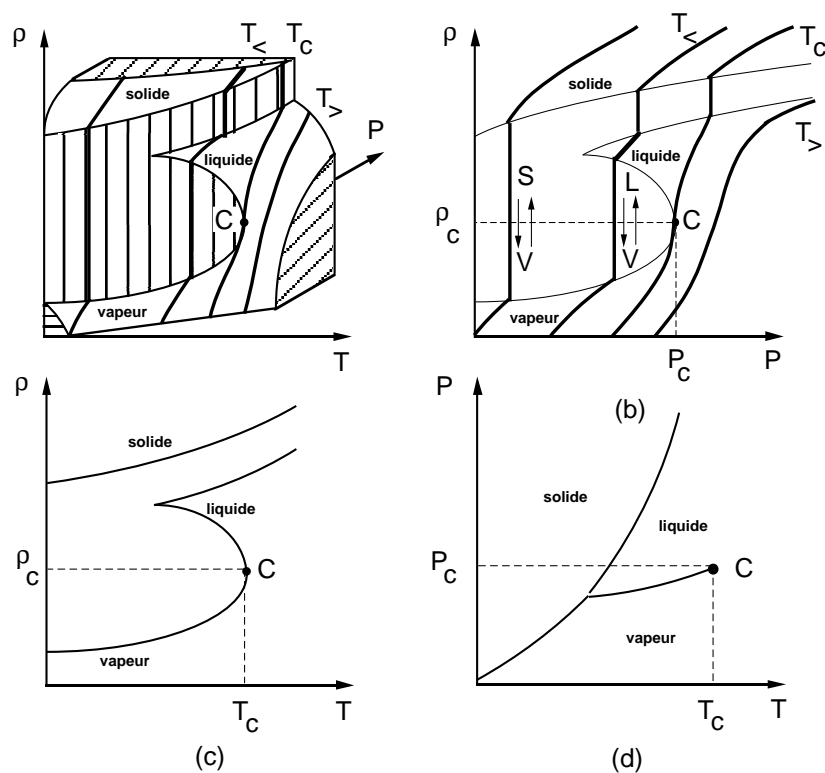


Figure 5.3 Surface caractéristique pour un système présentant les phases solide, liquide et vapeur, ainsi que ses projections dans les trois plans principaux, notamment en (b) les paliers de changement d'état et en (d) le diagramme de phase.

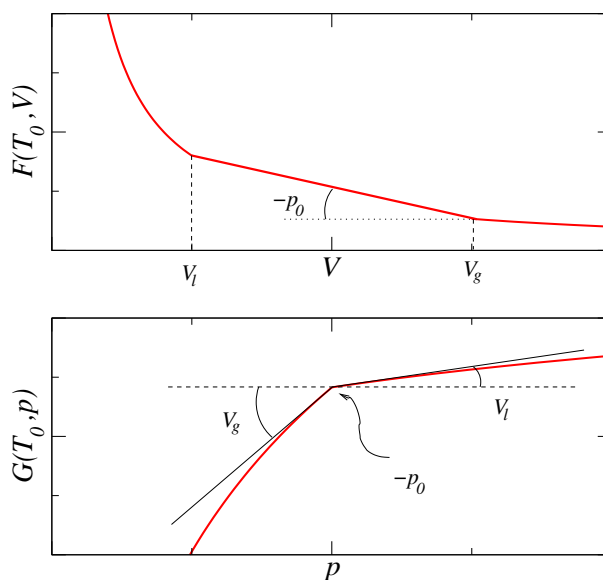


Figure 5.4 Constructions graphiques de $F(T_0, V)$ et de $G(T_0, p)$ lors d'un changement de d'état du premier ordre. La transition a lieu à la température T_0 . La pression reste égale à une valeur constante p_0 pendant le palier de changement d'état. Le volume en phase liquide est noté V_l et en phase gazeuse V_g .

2.2. Système (T, M, B_{ext})

Dans le cas d'un système magnétique, la surface caractéristique inclut des variables thermodynamiques supplémentaires (champ magnétique et aimantation). On s'intéresse généralement aux solides de sorte que les effets de pression et les variations de volume peuvent être négligés. Avec cette simplification, la surface caractéristique est toujours représentée dans un espace à trois paramètres, elle présente l'allure suivante :

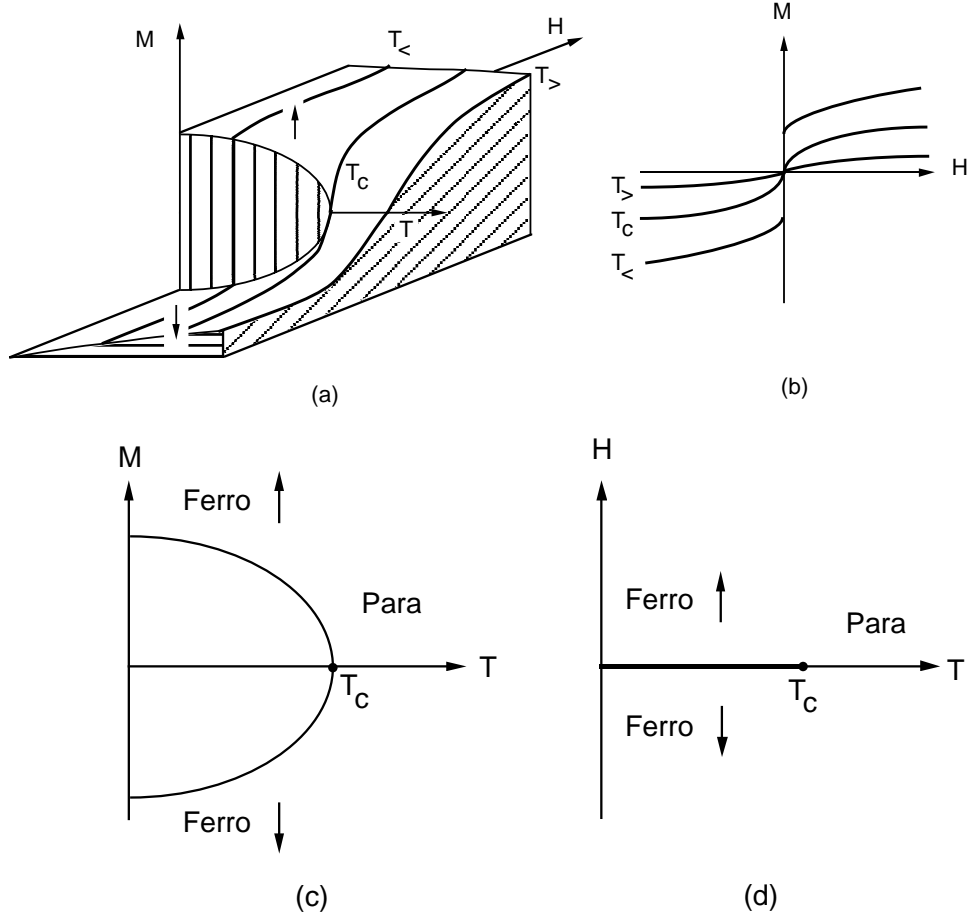


Figure 5.5 Surface caractéristique pour un système magnétique présentant les phases ferromagnétique et paramagnétique. On note $H = B_{\text{ext}}/\mu_0$ le champ magnétique.

Nous avons considéré ici le cas simple où l'aimantation du système ne peut prendre que deux valeurs possibles, suivant un certain axe. En champ nul pour le système magnétique ou à la pression p_c pour la transition liquide-vapeur, la transition est du second ordre à T_c . En revanche, à toute température inférieure à T_c , un champ magnétique peut induire un retournement de l'aimantation et donc une transition de phase du premier ordre.

2.3. Transitions du premier ordre

2.3.1. Équilibre entre phases

Considérons un système dont la température et la pression sont fixées, et pour préciser, supposons qu'il s'agisse d'un mélange binaire de deux éléments, A et B , susceptibles d'exister sous deux phases, notées phases α et β . À l'équilibre, G est minimale dans ces conditions de température et de pression. Toute modification légère du système ne change pas l'enthalpie libre

au premier ordre, soit $dG = 0$. Supposons qu'un atome de type A passe de la phase α à la phase β . Il s'agit d'une transformation infinitésimale au cours de laquelle $dN_A^\alpha = -1$ et $dN_A^\beta = +1$. Comme nous avons fixé la température et la pression,

$$\begin{aligned} dG &= \sum_i \mu_i dN_i \\ &= \mu_A^\alpha dN_A^\alpha + \mu_A^\beta dN_A^\beta + \mu_B^\alpha dN_B^\alpha + \mu_B^\beta dN_B^\beta \\ &= \mu_A^\alpha (-1) + \mu_A^\beta (+1) \\ &= 0. \end{aligned}$$

On en déduit qu'à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de l'élément A est identique dans les deux phases en présence. Il en est de même pour l'élément B bien entendu. L'équilibre thermodynamique est donc régi par cette condition : *pour une espèce chimique donnée, le potentiel chimique est le même à l'équilibre dans toutes les phases en présence.*

2.3.2. Chaleur latente de changement d'état

Une caractéristique des transitions de phase du premier ordre est l'existence d'une chaleur latente de changement d'état. Bien que la température et la pression restent constante lors d'une transition du premier ordre, il est nécessaire de fournir une énergie au système pour le désordonner. Un cristal par exemple possède un arrangement périodique qui en fait une structure ordonnée. Lorsqu'il atteint le point de fusion, le système se désordonne pour passer en phase liquide, son entropie augmente considérablement, et ce coût représente la chaleur latente de changement d'état, L_{fusion} . Cette quantité est liée à la pente de la courbe de fusion (ou de solidification si l'on passe du liquide au solide en sens inverse) dans le diagramme de phase par une relation connue sous le nom de relation de Clapeyron. On est ici dans le cas d'une transformation à pression constante. La chaleur échangée par le système avec l'extérieur est donc donnée par la variation d'enthalpie et pas par la variation d'énergie interne. Ramenons toutes les grandeurs au nombre de moles. La chaleur latente molaire dans l'exemple précédent de la fusion d'un cristal est donc donnée par

$$L_{\text{fusion}} = \Delta h_{\text{mol}} = h_{\text{liq}} - h_{\text{sol}}$$

où l'on a omis l'indice mol dans les derniers termes pour simplifier l'écriture. Comme on est à l'équilibre, on a également

$$\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{sol}}$$

soit en développant $\mu = G/n = u + pv - Ts$ dans chaque phase,

$$u_{\text{liq}} + pv_{\text{liq}} - Ts_{\text{liq}} = u_{\text{sol}} + pv_{\text{sol}} - Ts_{\text{sol}}.$$

On en déduit la chaleur latente de fusion à partir de la température de transition et de la variation d'entropie molaire,

$$L_{\text{fusion}} = T(s_{\text{liq}} - s_{\text{sol}}) = T\Delta s_{\text{mol}} > 0.$$

Cela constitue la définition de la chaleur latente de changement d'état. On peut encore l'écrire différemment, en imposant que les variations d'enthalpie libre molaire des deux phases soient identiques lorsque l'on se déplace le long de la courbe de fusion,

$$dg_{\text{liq}} = dg_{\text{sol}}$$

$$-s_{\text{liq}} dT + v_{\text{liq}} dp = -s_{\text{sol}} dT + v_{\text{sol}} dp$$

d'où la valeur de la pente de cette courbe

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{\text{sol}} - s_{\text{liq}}}{v_{\text{sol}} - v_{\text{liq}}}.$$

On peut réécrire la chaleur latente sous la forme de l'équation de Clapeyron,

$$L_{\text{fusion}} = T(v_{\text{liq}} - v_{\text{sol}}) \frac{dp}{dT}.$$

2.3.3. Gaz de van der Waals

Le gaz de van der Waals constitue un modèle de fluide susceptible de présenter une transition de phase, contrairement au gaz parfait pour lequel seule la phase vapeur peut exister (il s'agit de la limite où les molécules n'interagissent pas du tout). On rappelle l'équation d'état rapportée à une mole,

$$\left(p + \frac{a}{v_{\text{mol}}^2}\right)(v_{\text{mol}} - b) = RT.$$

Dans un diagramme de Clapeyron, $p = f(v_{\text{mol}})$, les isothermes (T fixée) obéissent à l'équation

$$p = \frac{RT}{v_{\text{mol}} - b} - \frac{a}{v_{\text{mol}}^2}$$

et sont donc solution, pour p donnée d'une équation du troisième degré en v_{mol} . A haute température, on doit retrouver des isothermes voisins de ceux du gaz parfait (des hyperboles dans ce diagramme), qui correspondent au cas où l'équation précédente, à p fixée, admet une seule solution réelle pour le volume molaire. Lorsque la température diminue, on atteint un régime où l'équation (que l'on ne cherche pas à résoudre, ce n'est pas le but ici), admet trois racines réelles. La figure suivante illustre cette propriété. Elle représente la pression réduite $\pi = p/p_c$ en fonction du volume molaire réduit, $\phi = v_{\text{mol}}/v_c$, où l'on précisera un peu plus loin la signification des coordonnées p_c et v_c . La température est notée de même en coordonnée réduite $\theta = T/T_c$.

A la température $\theta = 0.95$, la construction montre trois racines réelles. La plus faible représente le volume molaire en phase liquide, la plus élevée le volume molaire de la phase gazeuse. La racine intermédiaire n'a pas de signification physique. Dans la réalité, l'isotherme présenterait un palier de changement d'état, suivant le segment horizontal en pointillés. Le long de ce palier, la température et la pression restent constantes.

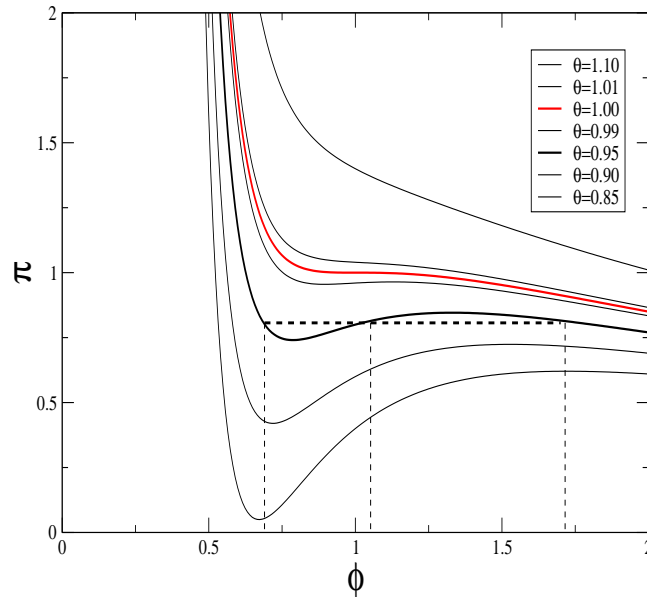


Figure 5.6 Palier de changement d'état liquide-vapeur pour un gaz de van der Waals.

Ce palier diminue lorsque la température augmente, et au fur et à mesure les volumes molaires des deux phases se rapprochent. Dans le même temps, la chaleur latente de changement d'état diminue également et finalement s'annule lorsque le palier disparaît complètement. A ce point, appelé point critique, l'isotherme critique admet une racine réelle triple.

2.4. Transitions du second ordre

2.4.1. Analogie mécanique

Avant de caractériser les transitions de phase du second ordre, nous allons présenter succinctement un modèle mécanique comportant les principales caractéristiques. Considérons un tube en forme de tore placé verticalement comme l'indique la figure ci-dessous, et contenant dans chacun des compartiments une mole de gaz parfait. Une bille est susceptible de se déplacer sans frottement, mais elle sépare hermétiquement les deux compartiments. Le tout baigne dans un thermostat à température T .

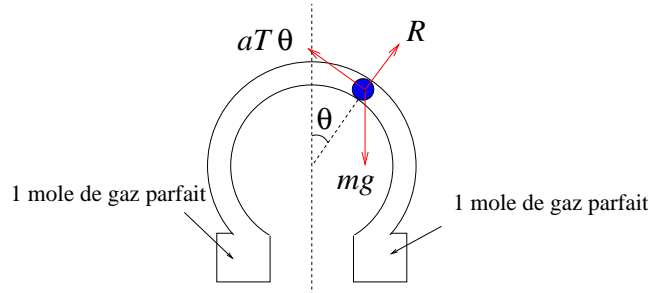


Figure 5.7 Modèle mécanique de transition de phase du second ordre.

Lorsque la bille est dans une position inclinée d'un angle θ , la différence des pressions entre les deux compartiments produit une force de rappel tangentielle proportionnelle à T ,

$$RTS \left[\frac{1}{(V_0 - LS\theta)} - \frac{1}{(V_0 + LS\theta)} \right] \simeq aT\theta,$$

où S est la section droite du tore, L son rayon et V_0 le volume commun aux deux compartiments lorsque la bille est en $\theta = 0$. À l'équilibre mécanique, la bille est également soumise à son poids et à une réaction normale (absence de frottements) de sorte que le bilan de forces soit nul. La condition d'équilibre projetée dans la direction tangentielle donne donc

$$\sin \theta_0(T) = \frac{aT}{mg} \theta_0(T).$$

Cette équation peut par exemple se résoudre graphiquement en reportant sur un même graphe les deux membres de l'égalité.

À haute température, la pente du second membre est supérieure à 1 de sorte que l'intersection avec $\sin \theta$ n'a lieu qu'à l'origine et que l'équilibre est en $\theta_0(T) = 0$. Cette situation perdure lorsque l'on diminue T jusqu'à une valeur critique T_c telle que $\frac{aT_c}{mg} = 1$, soit $T_c = mg/a$. Au-dessous de cette valeur, il y a deux intersections entre $\sin \theta$ et $aT\theta/mg$, l'une en $\theta_0 = 0$ correspondant à une position d'équilibre devenue instable, l'autre en $\theta_0(T) \neq 0$ où la symétrie a été spontanément brisée (la bille peut basculer soit d'un côté, soit de l'autre, sans que rien ne permette, en l'absence de perturbation externe, de le prédire). Juste au-dessous de T_c , on peut donner une expression approchée de la valeur de $\theta_0(T)$ en développant $\sin \theta \sim \theta(1 - \frac{1}{6}\theta^2) + \dots$, soit

$$1 - \frac{1}{6}\theta_0^2(T) \simeq \frac{T}{T_c}$$

$$\theta_0(T) \simeq \sqrt{6/T_c} |T - T_c|^{1/2}, \quad T < T_c.$$

L'apparition de ce coefficient $1/2$, appelé exposant critique, est l'une des caractéristiques des transitions de phase du second ordre. L'angle $\theta_0(T)$ joue le rôle de paramètre d'ordre. C'est une

dérivée première de l'énergie libre. Il varie continûment et s'annule à la transition pour conserver une valeur nulle dans la phase de haute température où la symétrie du problème est manifeste.

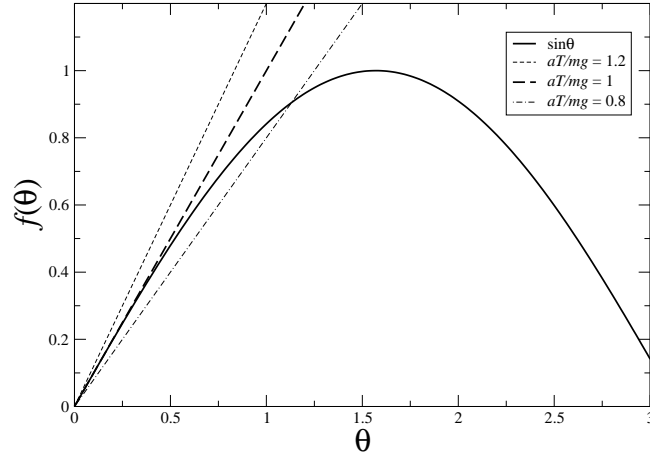


Figure 5.8 Résolution numérique de la position d'équilibre de la bille à température fixée.

2.4.2. Énergie libre

L'énergie libre du système peut être calculée à température donnée en tenant compte des contributions des deux compartiments de gaz parfaits⁽⁴⁸⁾

$$F_{\text{gauche}}(T) - RT \ln V_{\text{gauche}}/V_0 + F_{\text{droite}}(T) - RT \ln V_{\text{droite}}/V_0,$$

des diverses structures solides dont on néglige les variations de volume,

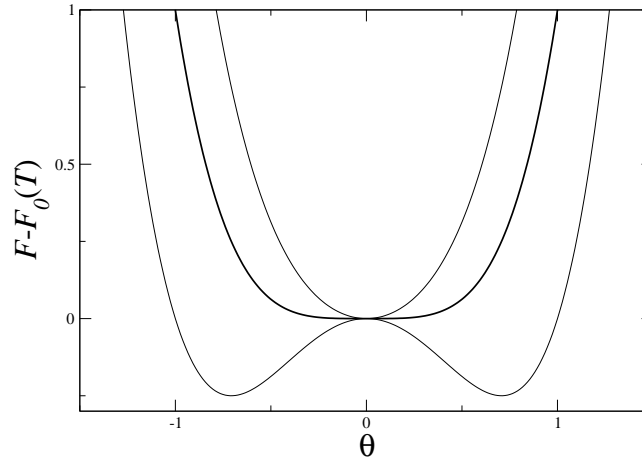
$$F_{\text{structures}}(T)$$

et de l'énergie potentielle de la bille,

$$- mgL(1 - \cos \theta).$$

En effectuant un développement jusqu'au 4ème ordre⁽⁴⁹⁾ en θ , on obtient

$$F - F_1(T) = \frac{1}{2}aL(T - T_c)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4.$$



⁽⁴⁸⁾ L'énergie interne et l'entropie du gaz parfait sont données par $U - U_0 = C_0 T$ et $S - S_0 = R \ln V + C_0 \ln T$.

⁽⁴⁹⁾ On utilise par exemple $\cos \theta \simeq 1 - \frac{1}{2}\theta^2 + \frac{1}{24}\theta^4$ et $\ln(1 + \epsilon) \simeq \epsilon - \frac{1}{2}\epsilon^2 + \frac{1}{3}\epsilon^3 - \frac{1}{4}\epsilon^4$.

Figure 5.9 Allure de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre à diverses températures. Le minimum correspond à la valeur d'équilibre. La courbe en traits plus épais correspond au point critique.

Le coefficient b est une constante positive⁽⁵⁰⁾. Ce développement est appelé développement de Landau de l'énergie libre. L'allure de la courbe représentant $F(\theta)$ à diverses températures permet de retrouver l'existence des deux phases, symétrique à haute température et dissymétrique à basse température. Comme le coefficient $\alpha(T) = aL(T - T_c)$ est positif au-dessus de la température critique, la courbe $F(\theta)$ est décroissante pour $\theta < 0$, croissante pour $\theta > 0$ et de courbure partout positive. Elle présente un minimum unique en $\theta_0 = 0$ qui correspond à la position d'équilibre stable de la bille dans cette phase de haute température. Au-dessous de T_c , le coefficient $\alpha(T)$ devient négatif. Cela signifie qu'aux faibles valeurs de $|\theta|$, la courbure est négative et $F(\theta)$ commence par décroître avant d'atteindre deux minima symétriques $\theta_0 = \pm|\theta_0|$ pour croître à nouveau ensuite. Cette courbe est caractéristique d'un système présentant deux positions d'équilibre distinctes symétriques l'une de l'autre et elle explique que la symétrie du problème se brise spontanément dans la phase de base température. À la température critique, le minimum caractérisant l'équilibre est toujours en $\theta_0 = 0$, mais il est très plat, caractérisant de ce fait la possibilité de mouvements d'amplitude plus importante que l'on appelle des modes mous.

2.4.3. Point critique de van der Waals

Une illustration de ce qui vient d'être montré au paragraphe précédent nous est fournie par le gaz de van der Waals. Nous avons vu qu'il existait un point critique, caractérisé dans le diagramme de Clapeyron par une tangente horizontale coïncidant avec un point d'inflexion. En ramenant l'équation à une mole et au volume molaire, on a donc

$$p = \frac{RT}{v_{\text{mol}} - b} - \frac{a}{v_{\text{mol}}^2}.$$

Les conditions $\left(\frac{\partial p}{\partial v_{\text{mol}}}\right)_{T_c} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_{\text{mol}}^2}\right)_{T_c} = 0$ conduisent à

$$\begin{aligned}\frac{(v_c - b)^2}{RT_c} &= \frac{v_c^3}{2a} \\ \frac{(v_c - b)^3}{2RT_c} &= \frac{v_c^4}{6a}\end{aligned}$$

dont le rapport fournit $v_c = 3b$. Cette valeur reportée dans l'une des équations ci-dessus donne $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ et finalement, l'équation d'état conduit à $p_c = \frac{a}{27b^2}$. En termes des coordonnées réduites, rapportées aux coordonnées du point critique, l'équation d'état de van der Waals prend une forme universelle où tous les coefficients qui dépendaient du gaz considéré ont disparu :

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\theta.$$

Si l'on développait son énergie libre en puissances de $v_g - v_l$ (ce qui est assez difficile), on obtiendrait essentiellement le même type de développement du quatrième ordre que celui obtenu dans le cas du modèle élémentaire de la bille. La courbe est dissymétrique lorsque le système est en dehors de la ligne de transition et que l'une des deux phases est plus stable. Cela peut par exemple provenir d'une terme linéaire dans le développement de F .

⁽⁵⁰⁾ La constante b est donnée par $b = R T L^4 s^4 / 2 V_0^4 + m g L / 24$.

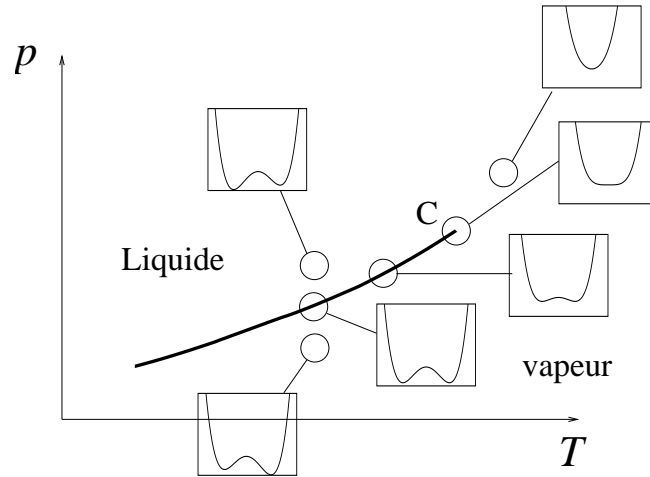


Figure 5.10 Allure de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre à diverses températures pour la transition liquide-vapeur. Le minimum correspond à la valeur d'équilibre dans les conditions données.

3. Exercices

Exercice 5.1 : Système ouvert et potentiel chimique

On considère un système formé de plusieurs constituants i . Les nombres de moles n_i des constituants peuvent varier (système ouvert par exemple). On note T et p la température et la pression du système homogène.

1. Exprimer le potentiel chimique μ_i de l'espèce i en fonction des dérivées partielles des fonctions d'état.

2. A partir de l'expression de $(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i})_{T, n_i}$, exprimer le potentiel chimique μ_i pour un mélange de gaz parfaits en fonction de la pression partielle p_i à température T donnée.

Exercice 5.2 : Point critique et équation d'état universelle pour un gaz de Yang et Lee

Pour un gaz de Yang et Lee, l'équation d'état s'écrit :

$$p = -\frac{a}{V^2} - \frac{RT}{b} \ln\left(1 - \frac{b}{V}\right)$$

Dans le diagramme (p, V) , l'isotherme au point critique présente une tangente horizontale et un point d'inflexion.

- Déterminer les coordonnées du point critique T_c , V_c , P_c et la constante $Z_c = P_c V_c / RT_c$.
- Exprimer l'équation d'état en fonction des coordonnées réduites $\pi = f(\vartheta, \varphi, Z_c)$ (équation d'état universelle) :

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad , \quad \vartheta = \frac{T}{T_c} \quad , \quad \varphi = \frac{V}{V_c}$$

3. Au voisinage du point critique, on pose :

$$\pi = 1 + p \quad , \quad \varphi = 1 + v \quad , \quad \vartheta = 1 + t \quad p, v, t \ll 1$$

Déterminer les exposants δ et γ définis par :

- isotherme critique : $p \sim v^\delta$
- module de compressibilité isotherme : $\chi_T \sim t^{-\gamma}$

Remarque : on effectue des développements limités jusqu'à l'ordre nécessaire pour obtenir des exposants non nuls, ces exposants sont les mêmes pour une grande variété de fluides réels.

Exercice 5.3 : *Théorie de Landau de la transition paraélectrique-ferroélectrique*

Un solide ferro-électrique présente une polarisation spontanée P_0 au-dessous d'une température critique T_c . Son énergie libre s'écrit :

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a_1P^2 + \frac{1}{4}a_2P^4 + \frac{1}{6}a_3P^6$$

(théorie de Landau) où a_1 , a_2 et a_3 dépendent de la température. Au voisinage de T_c :

$$a_1 = \gamma(T - T_c) \quad \gamma = c^{te}$$

Le travail élémentaire de polarisation sous champ électrique s'écrit : $\delta W = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$.

1. Exprimer le champ électrique $E(P, T)$ au voisinage de T_c .
2. Montrer que, si $E = 0$, il peut exister une polarisation spontanée P_s dans le cristal et que P_s s'annule à T_c .
3. Si $a_3 = 0$ et $a_2 = c^{te} > 0$, exprimer la polarisation spontanée sous la forme

$$P_s = \alpha |T - T_c|^\beta$$

et déterminer l'exposant β .

Exercice 5.4 : *Tube de Natterer*

On suppose que l'eau obéit à l'équation de Van der Waals, soit pour une mole :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Les caractéristiques critiques de l'eau sont

$$T_c = 374 \text{ }^\circ\text{C}, \quad p_c = 205,5 \text{ atm}$$

La masse volumique à 18 °C est $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$.

1. Calculer les coordonnées du point critique V_c , T_c et p_c . Ecrire l'équation d'état en fonction des coordonnées réduites $\pi = p/p_c$, $\vartheta = T/T_c$ et $\phi = V/V_c$ et commenter sa forme.
2. Comment écrire l'équation d'état pour n moles ?
3. Combien de moles et quel volume d'eau doit-on introduire à 18 °C dans un tube de 15 cm³ pour que, lorsque le système est porté à T_c , la pression critique P_c s'établisse dans le tube (tube de Natterer) ?

Exercice 5.5 : *Fluide de Clausius*

On considère un fluide dont l'équation d'état est celle de Clausius :

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

où a et b sont des constantes et R la constante de Joule.

- 1) Déterminer les coefficients thermoélastiques α , β et χ_T .
- 2) Montrer qu'il existe une isotherme présentant un point d'inflexion à tangente horizontale dans un diagramme de Clapeyron $p = f(V)$. On calculera les coordonnées p_c , V_c et T_c de ce point critique.

Exercice 5.6 : Relation entre activité et concentration, lois de Henry et de Raoult

On considère un mélange binaire $A - B$. Il peut s'agir d'une solution liquide ou solide. On supposera que le soluté B est placé dans le solvant A .

Aux faibles concentrations de B dans A ($c_B \simeq 0$, $c_A \simeq 1$), le soluté vérifie la loi de Henry :

$$a_B = kc_B \quad \text{où} \quad k = C^{\text{te}}$$

c_B étant la concentration en espèce B et a_B l'activité de B dans A .

Aux fortes concentrations, le soluté devient prépondérant et vérifie la loi de Raoult :

$$a_B = c_B \quad (\text{hypothèse généralement admise en chimie})$$

Montrer que si la loi de Henry est satisfaite pour le **soluté**, alors la loi de Raoult s'en déduit pour le **solvant**.

On utilisera la relation de Gibbs-Duhem à pression et température constante ainsi que l'expression du potentiel chimique molaire dans ces conditions :

$$\mu_X = \mu_{0X} + RT \ln a_X$$

Exercice 5.7 : Potentiel chimique et activité d'une solution régulière

Une solution (liquide ou solide) régulière a un comportement s'écartant légèrement de celui d'une solution idéale. Pour un mélange de n_A mole de corps A avec n_B moles de B , les fractions molaires (concentrations) étant notées c_A et c_B , l'enthalpie libre s'écrit :

$$G = \frac{1}{2}nz(c_A\varepsilon_{AA} + c_B\varepsilon_{BB}) + nzc_Ac_B\varepsilon + nRT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

où $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$, $n = n_A + n_B$ et z est le nombre moyen de voisins, par exemple dans le cas d'une solution solide il s'agirait de la coordinence du réseau, ε_{XY} est l'énergie de paire liée à l'existence de paires XY en premiers voisins.

1. Calculer les potentiels chimiques μ_A et μ_B .
2. Si $\varepsilon = 0$ on retrouve le comportement idéal. Calculer l'activité de A et de B si $\varepsilon \neq 0$

Exercice 5.8 : Transition ordre-désordre

On s'intéresse à la transition ordre-désordre dans une solution solide dans l'approximation de la solution régulière. La solution est constituée d'un mélange binaire AB , la phase de haute température est désordonnée (il y a mélange des atomes des deux types), alors qu'à basse température il y a démixtion et la phase est ordonnée.

L'entropie de la solution est donnée par la formule de Boltzmann et l'énergie interne est évaluée en considérant uniquement les énergies de paires AA , BB et AB . On obtient l'énergie libre suivante :

$$F = F_0 + Nz c_A c_B \varepsilon + Nk_B T (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

où $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$, ε_{XY} étant l'énergie associée à une paire XY en premiers voisins, $N = N_A + N_B$ est le nombre total d'atomes présents dans la solution et $c_X = N_X/N$ la concentration en espèce X . On néglige les effets de pression et les variations de volume (il s'agit d'un solide), ce qui permet de discuter de la stabilité de la solution à partir de l'expression de F .

1. On pose $c_A = 1/2 - x$ et $c_B = 1/2 + x$. Exprimer $F(x)$.
2. Tracer l'allure de $U(x)$, $S(x)$ et $F(x)$ à diverses températures et pour $\varepsilon > 0$ et $\varepsilon < 0$. Discuter de la tendance à la ségrégation ou au mélange selon le signe de ε .
3. Montrer qu'il existe un point critique entre les deux phases et déterminer sa température T_c .
4. Déterminer la courbe de solubilité et la courbe spinodale (courbe dans le diagramme de phase au-dessous de laquelle les fluctuations deviennent instables).
5. Tracer l'allure du diagramme de phase $T = f(x)$.

Exercice 5.9 : *Activité d'un gaz, activité d'un solide*

On donne l'équation d'état d'un gaz :

$$p(V - b) = RT$$

1. Etablir l'expression du potentiel chimique de ce gaz.
2. Calculer le coefficient d'activité de ce gaz. A.N. : $b = 39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $P = 1000 \text{ atm}$ et $T = 1000 \text{ K}$.
3. La densité du fer est de 7,86. Calculer l'activité de ce métal sous $P = 15 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$ ($M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g mol}^{-1}$.)

Exercice 5.10 : *Mélange de gaz parfaits*

Un récipient de 5 l est séparé en deux compartiments de même volume. Le premier contient à 298 K de l'azote à la pression de 2 atm , et le second contient à la même température de l'hydrogène à la pression de 1 atm . Les deux gaz sont assimilés à des gaz parfaits. On enlève la paroi de séparation, calculer lors du mélange les variations

- d'enthalpie libre,
- d'entropie,
- d'enthalpie.

Y a-t-il échange de chaleur avec l'extérieur au cours du mélange ?

Exercice 5.11 : *Le mélange heptane-hexane considéré comme une solution idéale*

En assimilant le mélange de deux liquides purs à un mélange de gaz parfaits, calculer les variations

- d'enthalpie libre,
- d'entropie,
- d'enthalpie

lorsqu'on mélange à 25°C 100 g d'hexane et 100 g d'heptane. Pour quelles proportions de mélange en masse et en fraction molaire l'entropie de mélange est-elle maximale à nombre de moles total constant ?